

**GEOLOGISCHE U. GEOCHEMISCHE BILDUNGSPARAMETER
DER HG-/SB-LAGERSTÄTTEN DER SÜDTOSKANA
(ITALIEN)**

Inaugural — Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Fakultät für Geowissenschaften
der
Ludwig—Maximilians—Universität
zu München

vorgelegt von
Nicolai Neumann
aus
Göttingen

München 1979

1900

GEOLOGISCHE UND GEOCHEMISCHE BILDUNGSPARAMETER
DER HG-/SB-LAGERSTÄTTEN DER SÜDTOSKANA
(ITALIEN)

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Fakultät für Geowissenschaften
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt von
Nicolai Neumann
aus
Göttingen

1. Berichterstatter : Prof. Dr. D.D. Klemm
2. Berichterstatter : Priv.-Doz. Dr. R. Höll
3. Berichterstatter : Prof. Dr. K. Schmidt

Tag der mündlichen Prüfung : 6. Februar 1980



Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorwort	vii
Zusammenfassung - Summary - Riassunto	ix - xi
<u>1. Problemstellung und regionalgeologische Grundlagen</u>	1
1.1. Die Zielsetzungen und die Rahmenbedingungen	1
1.1.1. Die Zielsetzungen	1
1.1.2. Erläuterungen zu Aufbau und Umfang der Arbeit	3
1.1.3. Die Abgrenzung des Arbeitsgebietes	4
1.1.4. Zur Morphologie des Arbeitsgebietes	5
1.2. Zur Stratigraphie der Hg-/Sb-Lagerstätten - Provinz Südtoskana	6
1.3. Zur tektonischen Entwicklung der Südtoskana	13
1.3.1. Decken- und Gleittektonik	13
1.3.2. Bruchtektonik	17
1.3.3. Typische Strukturen der Südtoskana	18
1.3.4. Zur tektonischen Großgliederung des Arbeitsgebietes	20
1.4. Magmatismus	20
1.4.1. Tiefengesteine	20
1.4.2. Subvulkanische, Gang- und Extrusivgesteine im Gefolge der postorogenen Tiefengesteine	26
1.4.3. Der basische "Römische Vulkanismus"	26
1.5. Thermalwasserquellen und Gasexhalationen	27
1.5.1. Zur Klassifikation der Thermalwässer	28
1.5.2. Zur chemischen Entwicklung der Grundwässer in den verschiedenen Stockwerken	28
1.5.2.1. Die Grundwasserstockwerke	30
1.5.2.2. Hydrochemische Grund-Tendenzen	31
1.5.2.3. Schlußfolgerungen aus den hydrochemischen Daten	35
1.5.3. Die Gasmanifestationen	37
1.6. Die geothermischen Anomalien	38
1.6.1. Der Wärmetransport in den Geothermalfeldern	40
1.6.2. Zur chemischen Zusammensetzung der "endogenen Fluide"	44
1.6.3. Verknüpfung von Lagerstättenstandorten und geothermischen Anomalien	46
<u>2. Beschreibung der Hg- und Sb-Lagerstätten</u>	50
2.1. Metallogenetischer Überblick über die Südtoskana	50
2.2. Die Hg- und Sb-Lagerstätten	52
2.2.1. Minerale und Erzausbildung der Hg- und Sb-Lagerstätten	52
2.2.2. Die Nebengesteine der Hg- und Sb-Vererzungen	59

2.2.3. Die Mineralparagenesen, unter Berücksichtigung der Wechselwirkung Erzlösung / Nebengestein	63
2.3. Zum tektonischen Rahmen der Hg- und Sb-Lagerstätten	68
2.3.1. Der Einfluß der Horizontaltektonik	69
2.3.2. "Hochstrukturen" als strukturell kontrollierender Parameter	70
2.3.3. Die Bedeutung der tektonisch bedingten Gesteinspermeabilität	71
2.3.4. Strukturelle Besonderheiten der Hg-Lagerstätten-Gruppe	72
2.3.5. Strukturelle Besonderheiten der Sb-Lagerstätten-Gruppe	73
2.4. Wasser- und Gasaustritte im Bereich der Hg- und Sb-Lagerstätten	73
2.4.1. Gasaustritte im Bereich der Hg- und Sb-Lagerstätten	73
2.4.2. Thermal- / Mineralquellen im Bereich der Hg- und Sb-Lagerstätten	75
2.5. Beschreibung von zwei Beispielen aus der Hg- und Sb-Lagerstättenprovinz Südtoskana	76
2.5.1. Miniera di Abbadia San Salvatore (Hg)	76
2.5.2. Miniera di Manciano ("Tafone" , Sb)	82
2.5.3. Arbeitshypothesen über charakteristische Merkmale der südtoskanischen Hg- und Sb-Lagerstätten	84
2.6. Vergleich der südtoskanischen mit anderen Hg- / Sb-Lagerstätten - Provinzen	86
2.7. Überblick über die bisher für die Prospektion auf Hg- und Sb-Lagerstätten angewandten geochemischen Methoden	92
2.7.1. Hg-Gehalte von Oberflächenwässern	92
2.7.2. Regionale Prospektion auf Hg und Sb mittels Proben aus Alluvionen	92
2.7.3. Probenahmen in Böden und Quellabsätzen	95
3. <u>Statistische Untersuchungen an Parametern der Hg- und Sb-Lagerstätten</u>	97
3.1. Zielsetzungen der statistischen Untersuchungen	97
3.2. Die Datenquellen für die Beschreibung der statistischen Populationen	98
3.3. Auswahl, Formulierung und Verschlüsselung der beschreibenden Variablen	99
3.3.1. Zur Sichtung und Ordnung des Datenmaterials	99
3.3.2. Die für die Faktoren- und Diskriminanzanalyse verwendeten Variablen	102
3.3.3. Prüfung des Datenmaterials über Hg- / Sb-Lagerstätten auf Signifikanz	108
3.4. Zur Anwendung der Faktorenanalyse	111
3.4.1. Zur Auswertung der Korrelationsmatrizen	112
3.4.2. Zur Auswertung der Faktorenmatrizen	114
3.4.3. Die mit Hilfe statistischer Methoden verbesserte genetische Arbeitshypothese	117

3.5. Zur Anwendung und Durchführung der Diskriminanzanalyse	118
3.5.1. Ergebnisse aus der Anwendung der Diskriminanzanalyse	122
3.6. Das "Quader - Verfahren"	127
3.7. Vergleich der Ergebnisse aus der Anwendung der Diskriminanzanalyse und des "Quader - Verfahrens"	128
4. <u>Zur Genese der Hg- und Sb-Lagerstätten der Südtoskana</u>	129
4.1. Die physikochemischen Bedingungen von Erztransport und -ablagerung	129
4.1.1. Zum einschlägigen Schrifttum	129
4.1.2. Überblick über die Ansätze zur Lösung der Frage nach der Entstehung tiefthermaler Hg-/Sb-Lagerstätten	130
4.1.3. Chemische und physikalische Parameter der Bildung von hydrothermalen Hg- und Sb-Lagerstätten im Licht neuer Daten aus den geothermisch anomalen Gebieten der Süd- toskana	135
4.1.4. Zur Möglichkeit des Hg-Transportes in der Gasphase	149
4.1.5. Schlußfolgerungen aus der Zusammenschau von Geländebefunden und experimentell gewonnenen Erkenntnissen	154
4.1.6. Zur Frage nach der Herkunft der Lagerstätten-Inhalte	158
5. <u>Schlußfolgerungen und Ausblicke</u>	163
6. <u>Schrifttum</u> (einschließlich des Verzeichnisses verwendeter geologischer Karten)	166
<u>Anhang</u>	
A.1. Ergänzungen zur regionalgeologischen Beschreibung des Arbeitsgebietes	I
A.1.1. <u>Ergänzungen zur Stratigraphie</u>	I
A.1.1.1. Paläozoikum	I
A.1.1.1.1. Karbon (und Permokarbon)	I
A.1.1.2. Mesozoikum	II
A.1.1.2.1. Verrucano	II
A.1.1.2.2. Trias im Hangenden des Verrucano	II
A.1.1.2.2.1. Vorwiegend karbonatisch - sulfatische Trias	II
A.1.1.2.2.2. Fehlen triassischer Alter in der Ligurischen Serie	III
A.1.1.2.3. Jura	III
A.1.1.2.3.1. Jura der Toskana-Serie	III
A.1.1.2.3.2. Jura der Ligurischen Serie	IV
A.1.1.2.4. Kreide	IV
A.1.1.2.4.1. Kreide der Toskana-Serie	V
A.1.1.2.4.2. Kreide der Ligurischen Serie (I)	V
A.1.1.2.4.3. Kreide der Ligurischen Serie (II) (Gruppe der Kreideflysch-Komplexe)	V

A.1.1.2.5. Tertiärsedimentation vor der Orogenese	VI
A.1.1.2.5.1. Tertiäre Gesteine der Toskana-Serie	VI
A.1.1.2.5.2. Der "subligurische" Komplex der "Argille e Calcari"	VI
A.1.1.2.5.3. Die Gruppe der Eozänflysch-Serien	VII
A.1.1.2.5.4. "Argille Scagliose"	VII
A.1.1.2.5.5. Miozäne Gesteine des ligurischen Allochthons	VII
A.1.1.2.6. Das "Neoautochthon"	VIII
A.1.1.2.6.1. Miozäne Gesteine des Neoautochthons	VIII
A.1.1.2.6.2. Pliozäne Sedimente des Neoautochthons	VIII
A.1.1.2.6.3. Quartäre Ablagerungen	IX
A.1.1.2.6.4. Die Travertinablagerungen	X
A.1.2. <u>Ergänzungen zur Tektonik</u>	X
A.1.3. <u>Ergänzungen zum Problemkreis der geothermischen Anomalien</u>	XII
A.2. <u>Ergänzungen zur Beschreibung der Hg- und Sb-Lagerstätten</u>	XIV
A.2.1. Zur Genese des Calcare Cavernoso	XIV
A.2.2. Weitere Beispiele für Hg- und Sb-Lagerstätten	XVII
A.2.2.1. Beispiele für die Hg-Lagerstätten-Gruppe	XVII
A.2.2.1.1. Miniera delle Solforate	XVIII
A.2.2.1.2. Miniera delle Bagnore	XIX
A.2.2.1.3. Ex Miniera di Corte Vecchia	XX
A.2.2.1.4. Miniera del Morone	XXI
A.2.2.1.5. Ex Miniera del Cornacchino	XXII
A.2.2.1.6. Cerreto Piano	XXIII
A.2.2.1.7. La Zolfiere	XXIV
A.2.2.2. Beispiele für die Sb-Lagerstätten-Gruppe	XXV
A.2.2.2.1. Ex Miniera delle Cetine di Cotorniano	XXV
A.2.2.2.2. Ex Miniera di San Martino sul Fiora	XXVI
A.2.3. Angaben zu Geschichte, Umfang, Methoden und Zukunftsaussichten des Hg- und Sb-Bergbaus in der Südtoskana	XXVII
A.2.3.1. Die Entwicklung des Hg-Bergbaus	XXVIII
A.2.3.2. Die Entwicklung des Sb-Bergbaus	XXIX
A.2.4. Methodik der Hg-Probenahmen und Bestimmung	XXXII
A.2.4.1. Entnahme von Bodenproben	XXXII
A.2.4.2. Entnahme von Bachsediment-Proben	XXXII
A.2.4.3. Zur Hg-Bestimmung	XXXIII
A.3. <u>Ergänzungen zu den statistischen Untersuchungen</u>	XXXIV
A.3.1. <u>Ergänzungen zu den Voraussetzungen und zur Durchführung der Faktorenanalyse (inkl. Tabellen der Korrelationskoeffizienten und Faktorenladungen)</u>	XXXIV
A.3.2. Ergänzungen zur Diskriminanzanalyse und ihrer Anwendung	XLII

A.4. Ergänzungen zur Lagerstättenentstehung	XLV
A.4.1. Rezent aktive Thermalquellen mit Hg- / Sb- Mineral- absätzen in den USA und auf Neuseeland	XLV
A.4.2. Mikrobiologische Prozesse beim Transport und der Ablagerung von Hg und Sb aus hydrothermalen Lösungen	XLVII
A.4.3. Tabellen mit Informationen über Mineralwässer und Gas- exhalationen	XLIX
A.5. Alphabetisches Lokationsverzeichnis für das Arbeitsgebiet (Mit Lageskizze)	LI

Lebenslauf	LV
------------	----

Verzeichnis der Figuren, Tafeln und Tabellen :

(Titel bzw. Unterschriften z.T. gekürzt)

	Seite
Fig. 1. Fließdiagramm zur Erläuterung des Arbeitsablaufes	2
2. Lage des Arbeitsgebietes (s. auch Fig. 11.)	4
3. Diagramm z. Entstehung des Calcare Cavernoso u. Untertypen	11
4. Strukturbild und Maxima der Störungsrichtungen	19
5. Wasserkreisläufe und deren charakt. chemische "patterns"	32
6. Beziehungen zwischen permeablen und impermeablen Gesteinen, sowie geothermischen Gradienten	48
7. Anordnung der Vererzungstypen in den Sb-Lagerstätten	85
8. Graph. Veranschaulichung zur Diskriminanzanalyse	120
9. Höffigkeitshochrechnung durch Diskriminanzanalyse und Quader - Verfahren	123
10. Hg- / Sb-Lagerstätten, Hg-Gehalte von Bachsedimenten und geol. Karte eines Ausschnittes d. S.-Tosk. Hg-/Sb-Prov.	126
11. Lageskizze der Lokalitäten im Arbeitsgebiet	LIV
12. Varimax - Rotation	XXXI

Tafel I a. Stratigraph. Übersicht für die Südtoskana	7
b. Lithostratigraphie u. Angaben zu hydraul. Eigenschaften	8
II. Zeittafel d. tekton. u. magmat. Ereignisse im Tertiär	15
III. Tektonische Entwicklung der Südtoskana	16
IV. Tektonische Großgliederung der Südtoskana	21
V. Höhenlage basaler mariner P l i o z ä n - schichten	22
VI. Erzlagerstätten i. Gefolge d. postorogenen Magmatismus	23
VII. Gravimetrische Daten in der Südtoskana	24
VIII. Isolinien des geothermischen Gradienten	41
IX. Isohypsen d. OK. d. Komplexes m. hohem geoelektr. Widerst.	42
X. Schnittrisse von Hg - Lagerstätten	78
XI. Schnittrisse von Sb - Lagerstätten	79

Tab. 1. Physikochemische Daten aus zwei geothermischen Versuchs-	39
bohrungen	
2 a. Nebengesteine der Sb-Lagerstätten	60
b. Nebengesteine der Hg-Lagerstätten	61
c. Nebengest.-Typen d. Hg-/Sb-Lag. - petrograph. u. hydraul.	
Eigenschaften	62
d. Nebengest. v. Hg-/Sb-Lag. in verschied. Erzprovinzen	89
3. Mineralog. Merkmalsliste von Hg- und Sb-Vorkommen (Südtosk.)	64
3 a. Mineralbestand v. Hg-/Sb-Lagerstätten verschied. Erzprov.	90
4. Zusammensetzung der Gase aus natürl. Austritten u. Bohrungen	74
5. Schwermetallgehalte des Haufwerkes von Tafone	83
6. Hg-Gehalte d. Bachsedimente aus der Umgebung von Hg- und Sb-	
Lagerstätten	94
7. Merkmalsliste zur Charakterisierung von Lagerstätten	100
8. Prüfung von Variablen auf die Signifikanz der Aussage	109
9. Abschätzungen m. Minimal-/Maximalwerten von Bildungsdauer,	
Durchflußmenge des Transportmediums, Erzmetallkonzentration	131
10. Physikal. u. chem. Merkmale einer hypothet. Übergangsreihe	
von tiefen zu flachen geothermischen Manifestationen	137
11. Komplexbildende Reaktionen mit Bedeutung f. Hg, Sb u. As	140
12. Abschätzung der Komplexlöslichkeiten von Hg, Sb u. As in	
Hydrothermen der Südtoskana	144
13. Abschätzung zur Größe potentieller Hg- 'Muttergesteinskörper'	161
14. Abschätzung zur Größe potentieller Sb- 'Muttergesteinskörper'	162
15. Vergleich von Rauhwacken-Formationen in den Betischen Ket-	
ten und im Appenninen	XV
16. Italienische und Weltproduktion von Sb	XXX
17. Korrelationsmatrix der Hg-Vorkommen	XXXVI
18. Faktorenladungsmatrix der Hg-Vorkommen	XXXVII
19. Korrelationsmatrix der Sb-Vorkommen	XXXVIII
20. Faktorenladungsmatrix der Sb-Vorkommen	XXXIX
21. Korrelationsmatrix der Hg- u. Sb-Vorkommen	XL
22. Faktorenladungsmatrix der Hg- u. Sb-Vorkommen	XLI
23. Chemische Zusammensetzung von Gasgemengen aus oberflächen-	
nahen Austrittsstellen u. aus Tiefbohrungen	XLIX
24. Chemische Zusammensetzung von Thermalquellen d. Südtoskana	L

V o r w o r t

Die Anregung zur vorliegenden Arbeit erhielt ich von meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. D.D. KLEMM, welcher an ihrem Fortschritt durch die Teilnahme an Geländebegehungen, Grubenbefahrungen und durch die ständige Bereitschaft zu Anregungen und förderlicher Kritik stets großes Interesse bekundet hat.

Herrn Prof. Dr. K.SCHMIDT, als dem Vorstand des Institutes für Allgemeine und Angewandte Geologie bin ich für den zur Verfügung gestellten Arbeitsplatz und den Zugang zu den notwendigen Institutseinrichtungen zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. J.J. BODECHTEL und seinen Mitarbeitern in der Zentralstelle für Geophotogrammetrie und Fernerkundung der Deutschen Forschungsgemeinschaft verdanke ich sehr nützliche Anregungen und Literaturhinweise, sowie vor allem die Möglichkeit, Rechenprogramme für statistische Großverfahren zu verwenden. Hier möchte ich vor allem die außerordentliche Hilfsbereitschaft von Herrn Dipl.-Phys. R. DITTEL (jetzt Institut für Flugfunk u. Mikrowellen der DFVLR) hervorheben, der mir den Zugang zu diesen Methoden ermöglicht hat. Vom Rechenzentrum Oberpfaffenhofen der Deutschen Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt (DFVLR) wurde mir in großzügiger Weise Rechenzeit zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Für die freundliche, vor Ort in Italien erwiesene Hilfestellung vielfältigster Art, wie Grubenbefahrungen, Diskussionen, Literaturhinweise und Einsichtnahme in interne Arbeitsunterlagen bin ich den Herren CERON, CATALDI und CALAMAI (Centro per le Ricerche Geotermiche der ENEL, Pisa), FERRARA (Zentrallabor für Hydrochemie, ENEL, Monterotondo Marittimo), PANICHI und SQUARCI (Centro per la Geologia Nucleare, Pisa), DESSAU (Geol. Inst. d. Universität Pisa), ARISI ROTA, ARDIGO, GHERARDI, LEONARDELLI, MARSILI, MÜNCH, VIGHI und PREZZOLINI (Ricerche Miniere SpA, Rom, oder Soc. Mercurifera del Monte Amiata SpA, Abbadia San Salvatore), DONATTI und CERI (AMMI SpA, Manciano) sehr zu Dank verpflichtet.

Herrn Dr. S. POLEGEG (Institut für Prospektion, Lagerstättenerschließung und Mineralwirtschaft der Montanistischen Hochschule, Leoben) verdanke ich wertvolle Hinweise und Unterstützung bei analytischen Fragen.

Die Herren Prof. Dr. G. NÄVEKE und PROF. Dr. S. SCHWARZ (Institut für Mikrobiologie der TU Braunschweig und Gesellschaft f. Molekularbiologie,

Stöckheim) haben sich in dankenswerter Weise aktiv um die Klärung der Frage der Teilnahme bakterieller Vorgänge an lagerstättenbildenden Prozessen gekümmert.

Für nützliche Diskussionen und Hinweise möchte ich mich bei zahlreichen Mitarbeitern des Institutes für Allgemeine und Angewandte Geologie und bei meinen Mitstudenten, vor allem den Kommilitonen SNETHLAGE, DERKMANN, SCHECHTL, DIETERLE und PROSSER bedanken.

Vor allem weiß ich mich auch tief in der Schuld der steuerzahlenden Mitbürger der Bundesrepublik Deutschland, denen ich die finanzielle Unterstützung nach dem Graduiertenförderungs-Gesetz während zweier Jahre verdanke.

Um der einfacheren und klareren Formulierungen willen habe ich mir an einigen Stellen den Gebrauch der Personalpronomina der ersten Person Singular und der Possessivpronomina erlaubt, damit neueren Anregungen (MURRAY 1971 und LANG et al. 1976) zum verständlichen Abfassen wissenschaftlicher Schriften folgend.

Zusammenfassung

Die Entstehung der epi- bis telethermal epigenetischen Hg- und Sb-Lagerstätten in der Südtoskana ist durch eine ursächliche Verknüpfung mit geothermischen Anomalien erklärbar. Anhand dieser Modellvorstellung kann man Präferenzgebiete für die Exploration auf weitere derartige Lagerstätten ausweisen. Über die räumliche Koinzidenz hinaus ist die geologische Situation der Hg- und Sb-Vorkommen in wesentlichen, vor allem strukturellen Aspekten mit derjenigen der geothermischen Anomalien identisch : Die Orogenese des Appenninens mit ihrer Überschiebung meist impermeabler Gesteinsserien über permeable Komplexe, sowie die postorogene Bruchtektonik und der zeitgleiche Plutonismus haben zur Bildung von Konvektionssystemen beigetragen, in denen die Restwärme der Plutone von Thermalwässern, Gasen und Dämpfen nach oben transportiert wird, die zugleich auch in der Lage sein könnten, Hg, Sb und As und die akzessorischen Gemengteile in den für die Lagerstättenbildung relevanten Konzentrationen zu transportieren. Hierfür ergeben sich Argumente vor allem aus der Auswertung neuerer Daten, die die bei der Erschließung geothermischer Energie gewonnen worden sind. Der anzunehmende Zusammenhang zwischen der Entwicklung geohydrothermaler Systeme und der Bildung von Hg- und Sb-Lagerstätten hält statistischen Prüfungen stand. Diese Hypothese konnte auch mit Hilfe der multivariaten Faktorenanalyse gestützt und präzisiert werden. Anhand nachweislich relevanter Parameter gestattet die Diskriminanzanalyse einen Vergleich zwischen den Lagerstättensituationen und noch unerforschten Teilen des Arbeitsgebietes mit dem Ziel einer probabilistischen Aussage über mögliche neue Funde. Eine große Anzahl von Hg-Bestimmungen an Bachsedimenten und Bodenproben ermöglicht eine erste Beurteilung des Potentials neuer Präferenzgebiete für die Exploration. Zahlreiche der bei den oben genannten Arbeitsschritten zusammengetragenen Daten sowie daraus gezogene Schlußfolgerungen sind neue Argumente in der noch nicht abgeschlossenen Diskussion über die Bildung der weltweit verbreiteten epigenetischen Hg- und Sb-Lagerstätten.

Summary : The formation of the epi- to telethermal epigenetic Hg- and Sb- deposits of Southern Tuscany can be explained as being related to the geothermal activity of this region. This concept leads to the definition of new exploration areas, where such mineral deposits can be expected. A part from the spatial coincidence between these ore deposits and the geothermal anomalies, the geological situations of both phenomena are identical in many - especially structural - aspects. The alpidic orogeny of the

Appenninic Mountain chains brought with it thrusting of mainly impermeable rock series over permeable complexes, and the postorogenic block faulting and contemporaneous plutonism. These processes created favourable sites for the development of geothermal convection cells. The aqueous and gaseous media of these cells probably transport the amounts of Hg, Sb and other elements necessary to form ore deposits of economic grade and reserve. This can be concluded from the evaluation of new data which has been generated during the development of the geothermal resources. The results of statistical tests strongly support the hypothetical connection between the geohydrothermal systems and the ore deposits. Multivariable factor analysis helped to refine this working hypothesis. The geology surrounding the known ore deposits was compared using the technique of discriminant analysis with the geology of all other parts of the working area in order to estimate the probability of unknown deposits occurring in the areas. A large number of stream sediment and soil samples assayed for Hg permitted a preliminary test of these estimations. Many of the conclusions and much of the data compiled in these working steps can be introduced as new evidence into the continuing discussion concerning the formation of epigenetic Hg- and Sb-deposits found in many ore provinces throughout the world.

Riassunto : L'origine dei giacimenti epigenetici (epi-teletermali) di Hg e Sb nella Toscana Meridionale può essere spiegato con un legame causale tra questi giacimenti e le anomalie geotermiche. Questo concetto forma la base per l'individualizzazione delle aree di preferenza per la ricerca di nuovi giacimenti. Oltre alla coincidenza topografica, che spesso si osserva, anche le situazioni geologiche dei giacimenti di Hg e Sb sono identiche a quelle delle anomalie geotermiche per quanto riguarda diversi aspetti - specialmente di natura strutturale. L'orogenesi del Appennino comprende i seguenti processi: 1) sovrascorrimento di rocce - in linea di massima impermeabili - al di sopra di complessi che contengono delle unità permeabili, 2) tettonica rigida tardiva e 3) l'intrusione contemporanea di rocce magmatiche. Questi processi hanno contribuito allo sviluppo dei sistemi di convezione, in cui il calore residuo delle masse plutoniche viene trasportato dalle acque dai vapori e dai gas termali. Tra loro si trovano i probabili mezzi di trasporto, perché contengono le sostanze disciolte necessarie, affinché venga reso possibile questo trasporto di Hg e Sb e delle sostanze, che formano le "ganghe" dei giacimenti (silicizzazione ecc.). Hg, Sb e le sudette sostanze accessorie - che possono portare i metalli pesanti sotto forma di complessi

si trovano rilevantemente concentrati per la formazione dei giacimenti di valore economico. L'esplorazione delle risorse geotermali ha fornito dei dati più recenti e dettagliati, che appoggiano una tale ipotesi. Il legame ipotizzato tra lo sviluppo delle anomalie geotermiche e la formazione dei giacimenti di Hg e Sb può essere dimostrato anche statisticamente. L'applicazione dell' "analisi di discriminazione" (discrimination analysis in ingl.) permette di comparare - utilizzando le grandezze variabili rilevanti, come sarà dimostrato nei capitoli 3.3. e 3.4. - le situazioni geologiche dei giacimenti già conosciuti con le zone ancora poco esplorate nella regione qui considerata. Lo scopo di questa paragone è una stima della probabilità di scoprire nuovi giacimenti fuori delle zone già intensivamente esaminate. Un gran numero di determinazioni del tenore di Hg nei sedimenti alluvionali e nei suoli permette un esame preliminare dei risultati ottenuti dai calcoli. Numerosi dati presentati nel corso degli studi sopraindicati e le conclusioni da essi derivate rappresentano dei nuovi argomenti nella discussione ancora non terminata sulla genesi dei giacimenti epigenetici di Hg e Sb, che si trovano sparse in varie zone del mondo caratterizzate da tali tipi di mineralizzazioni.

1. Problemstellung und regionalgeologische Grundlagen

1.1. Die Zielsetzungen und die Rahmenbedingungen

1.1.1. Die Zielsetzungen

PRÄMISSE : In der Südtoskana liegen zahlreiche, anscheinend sehr junge Hg- und Sb-Lagerstätten, die als später Nachhall der alpidischen Orogenese in diesem Appenninen-Abschnitt aufzufassen sind. Zum geologischen Szenarium dieser Region gehören außerdem geohydrothermale Erscheinungen, die energiewirtschaftliche Möglichkeiten eröffnen und daher zu einem recht hohen geologischen, geophysikalischen und geochemischen Erforschungsgrad geführt haben. Es erscheint daher äußerst reizvoll, erstens die Umstände der in diesem Raum gerade eben abgelaufenen oder noch andauernden Lagerstättenbildung zu untersuchen und zweitens mit Hilfe solcher Erkenntnisse die gesamte geologische Situation der Erzvorkommen zu erklären. Das so entstandene Konzept bietet sich als Basis für weitere Explorationsarbeiten in diesem Raum an.

Die vorliegende Arbeit soll die folgenden vier Fragenkomplexe einer Lösung näher bringen :

- 1) Unter welchen geologischen und geochemisch-physikalischen Bedingungen sind die Hg- und Sb-Lagerstätten der Südtoskana entstanden und wie kann man das räumliche Verteilungsmuster verstehen ?
- 2) Kann man aufgrund der erkennbaren Übereinstimmungen der toskanischen Lagerstätten - Situationen mit denen anderer Hg-/Sb-Vorkommen in der Welt neue Argumente in die noch nicht ruhende Diskussion um die Bildungsweise von Lagerstätten dieses Typs einbringen ?
- 3) Lassen sich bei statistischer Auswertung der als wichtig angenommenen Bildungsparameter neue Präferenzgebiete für weitere Prospektions- und Explorationsarbeiten finden ?
- 4) Stellt die Anwendung der mathematischen Faktoren- und der Diskriminanzanalyse ein neues Instrumentarium für Vorarbeiten bei der Suche nach Lagerstätten auch anderer Typen und auch in anderen metallogenetischen Provinzen dar ?

Die Fig. 1. erläutert den auf diese Ziele gerichteten Arbeitsablauf.

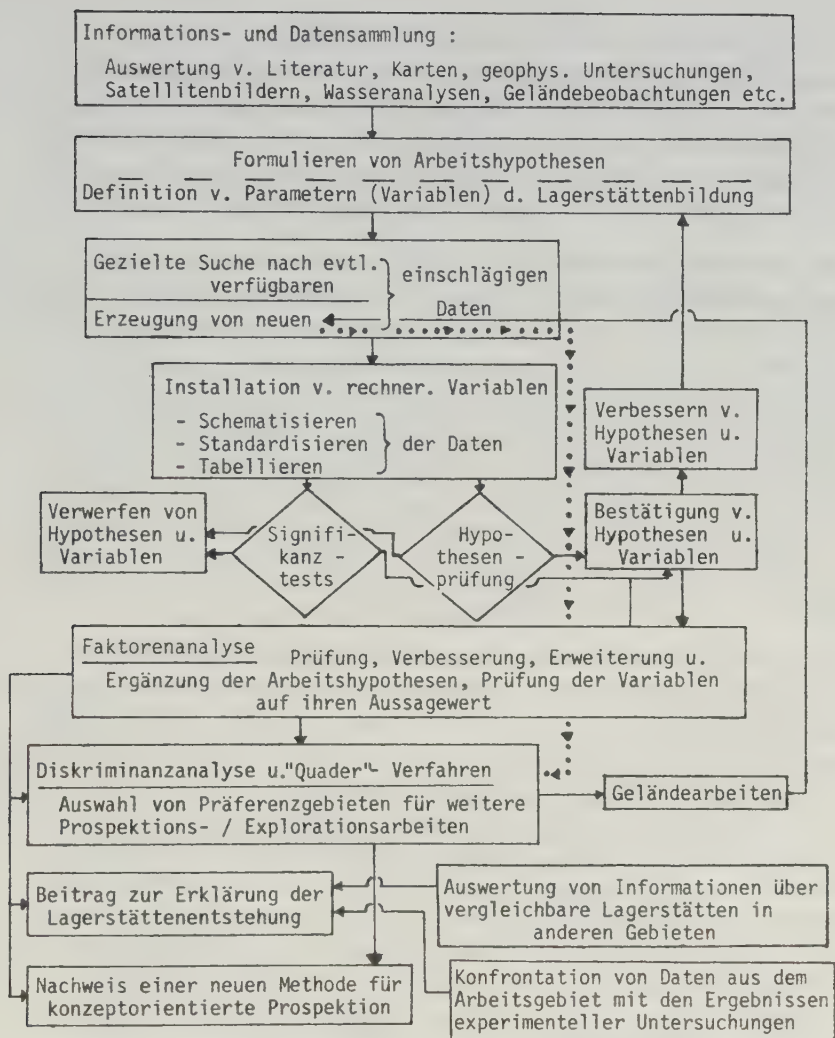


Fig. 1

Fließdiagramm zur Erläuterung des Arbeitsablaufes

Flow sheet explaining the work steps of this study - Sequenza dei vari lavori eseguiti nel corso di questa tesi

1.1.2. Erläuterungen zu Aufbau und Umfang der Arbeit

Das räumliche Verteilungsmuster der jungen Hg- und Sb-Lagerstätten der Südtoskana kann man als ein Ergebnis der jüngeren erdgeschichtlichen Entwicklung (seit dem Mesozoikum) ihrer Umgebung verstehen lernen. Eine Einsicht in diesen Prozeß ist nur bei gleichzeitiger Erfassung der wesentlichen regionalgeologischen Grundzüge möglich.

Daher ist das 1. Kapitel einer Beschreibung des Gebietes gewidmet. Für eine besonders eingehende Beschäftigung mit den Untersuchungen und Schlußfolgerungen der späteren Kapitel empfiehlt sich das Studium des Anhangs. Er ergänzt dieses 1. und die folgenden Kapitel mit zahlreichen Informationen, deren Umfang und Ausführlichkeit den Rahmen der Arbeit für denjenigen sprengen würde, der zunächst die Grundzüge kennenlernen will. Es war andererseits auch unmöglich, zu diesem Zweck auf eine andere wissenschaftliche Arbeit zu verweisen, die diese Aufgabe hätte übernehmen sollen. Solche Kompendien (z.B. das der AUTORI VARI 1971) sind für deutsche Leser schwer zu erreichen und vereinigen jeweils nicht alle für die Zielsetzungen der vorliegenden Arbeit wichtigen Aspekte.

Im 2. Kapitel werden die Hg- und Sb-Lagerstätten sowohl anhand von Beispielen als auch hinsichtlich gemeinsamer oder vergleichbarer Eigenschaften beschrieben. Über die deskriptiven Funktionen eines solchen lagerstättenkundlichen Abschnittes hinaus werden darin schon Verknüpfungen mit anderen geologischen Erscheinungen der Region vorgenommen.

Das 3. Kapitel führt mit Hilfe mathematisch-statistischer Informationsauswertung zum Abschluß des i n d u k t i v e n Arbeitsschrittes. Darauf folgt ein d e d u k t i v e r Schritt - der Versuch einer Wahrscheinlichkeitsaussage über das Auftreten weiterer Hg- und Sb-Lagerstätten im Arbeitsgebiet. Daran knüpft sich eine Diskussion der ersten praktischen Prospektionsergebnisse, die zur Überprüfung der deduktiv erhaltenen Resultate dienen können.

Das 4. Kapitel enthält eine Konfrontation der Informationen aus der geothermisch aktiven Provinz Südtoskana mit Ergebnissen anderer Autoren, die experimentell gearbeitet oder physikalisch-chemische Überlegungen angestellt haben.

Daran schließt sich eine Zusammenfassung der Erkenntnisse und Schlußfolgerungen in Form von Thesen als 5. Kapitel an.

1.1.3. Die Abgrenzung des Arbeitsgebietes

Das Untersuchungsgebiet der vorliegenden Arbeit gehört zum weitgehend unmetamorphen Anteil des "Tosco-Emilianikums" (s. z.B. SCHÖNENBERG 1971) im mittelmittelitalienischen Appenninen und umfaßt dessen südtoσκanischen Abschnitt, zwischen dem Unterlauf des Arno und den durch vulkanische Einwirkung überprägten Gebieten Nordlatiums (s. Fig. 2.).

Das Arbeitsgebiet weist in allen Teilen gemeinsame geologische Grundzüge auf und erfaßt alle jungen Hg- und Sb-Lagerstätten der Südtoskana und zahlreiche Lokalitäten, die wegen geothermischer Phänomene interessant sind.

Eine genauere Grenzziehung und deren Begründung lauten : Der einer bedeutenden Linksseitenverschiebung folgende Unterlauf des Arnoflusses (BODECHTEL, NITHACK & HAYDN 1974; SMOLKA 1975) trennt die z.T. metamorphen Gebiete der Apuaner Alpen im Norden von der fast ausnahmslos unmetamorphen Südtoskana und damit auch zwei Provinzen von Hg-Lagerstätten unterschiedlichen Typs (s.a. BERGMANN 1968). Die Nordgrenze folgt dem Arno zwischen Pontedera und Florenz (s. Tafel IV.), wo sie auf die Ostgrenze stößt, dargestellt von der Linie Florenz - Arnolauf bis Arezzo - Chianatal - Tiber-tal bis auf die Höhe des Bolsener Sees. So kann man die Südtoskana vom östlich gelegenen Umbrien abtrennen, das sich durch einen anderen tektonischen Stil auszeichnet.

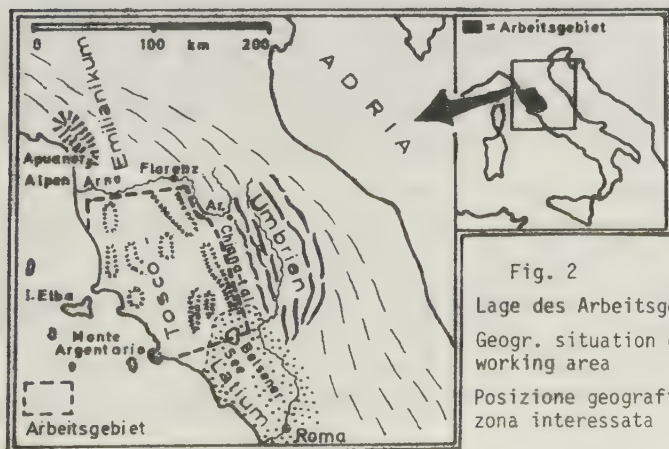


Fig. 2

Lage des Arbeitsgebietes
Geogr. situation of the
working area

Posizione geografica della
zona interessata

Die Südgrenze (Bolsener See - Monte Argentario) ist mit den mächtigen Pyroklastitpaketen des südlich anschließenden Latium zu begründen, welche die strukturellen Verhältnisse des Untergrundes einer Beurteilung im Rahmen einer regional auswertenden Studie weitgehend entziehen.

Die Westgrenze folgt der Mittelmeerküste vom Monte Argentario bis Cécina und verläuft von da aus im Landesinneren bis Pontedera. Dadurch wird ein Gebirgszug ausgeklammert, in dem nur das obere tektonische Stockwerk aufgeschlossen ist, sodaß nur ein Ausschnitt der sonst verfügbaren Fülle an Informationen zu verzeichnen ist.

1.1.4. Zur Morphologie des Arbeitsgebietes

Flache Küsten- und Beckenlandschaften (mit Höhen von 0 - 100 m ü.NN) wechseln lebhaft ab mit ufernahen und weiter landeinwärts gelegenen Berg- und Hügellketten von 100 - 600 m Höhe, von wo aus größere Massivs auch zu Gipfeln von 1100 m ansteigen. Die Morphologie dieses erst im späten Pliozän festländisch gewordenen Gebietes ist unreif und überall von den unterschiedlichen Verwitterungs-Beständigkeiten der jeweils anstehenden Gesteine deutlich geprägt.

Die Aufschlußverhältnisse sind daher außerhalb der Ebenen durchweg gut genug, um die mineralisierten Bereiche mit den Gebieten zu vergleichen, in denen noch keine Hg-/Sb-Lagerstätten bekannt sind.

1.1.5. Zum Stand der geologischen Erforschung des Arbeitsgebietes

Die verschiedenen Erzlagerstätten (s. 2.1.) und die geothermalen Erscheinungen (s. 1.5. - 1.6.) haben seit frühgeschichtlicher Zeit die Aufmerksamkeit des Menschen auf sich gezogen und in neuerer Zeit zu einer sehr intensiven Untersuchung des Gebietes geführt.

Der ersten gründlichen und extensiven Kartierung, vor allem durch LOTTI, folgte eine zweite seitens des SERVIZIO GEOLOGICO D'ITALIA, ebenfalls im Maßstab 1 : 100 000 publiziert. Die Blätter 112 - Volterra, 113 - Castelfiorentino, 114 - Arezzo, 119 - Massa Marittima, 120 - Siena, 121 - Montepulciano, 127 - Piombino, 128 - Grosseto, 129 - Santa Fiora, 135 - Orbetello, 136 - Tuscania und die zugehörigen "Note Illustrative" zu dieser geologischen Karte waren eine wesentliche Arbeitsunterlage der vorliegenden Dissertation.

Die Mitarbeiter der ENEL (Ente Nazionale per l'Energia Elettrica, Direzione di Studi e Ricerche, Pisa) haben geologische und geophysikalische Spezialuntersuchungen in geothermisch anomalen Gebieten angestellt (s. 1.6. und Tafel. IX.), fußend auf den Vorarbeiten der Gesellschaften "Fondazione Lerici" und "Ex-Larderello" und auf den daraus entstandenen Arbeiten MOUTON's 1969.

DESSAU et al. (1969 u. 1972) haben Spezialkartierungen im Maßstab 1 : 25 000 in mineralwirtschaftlich höffigen Gebieten unternommen.

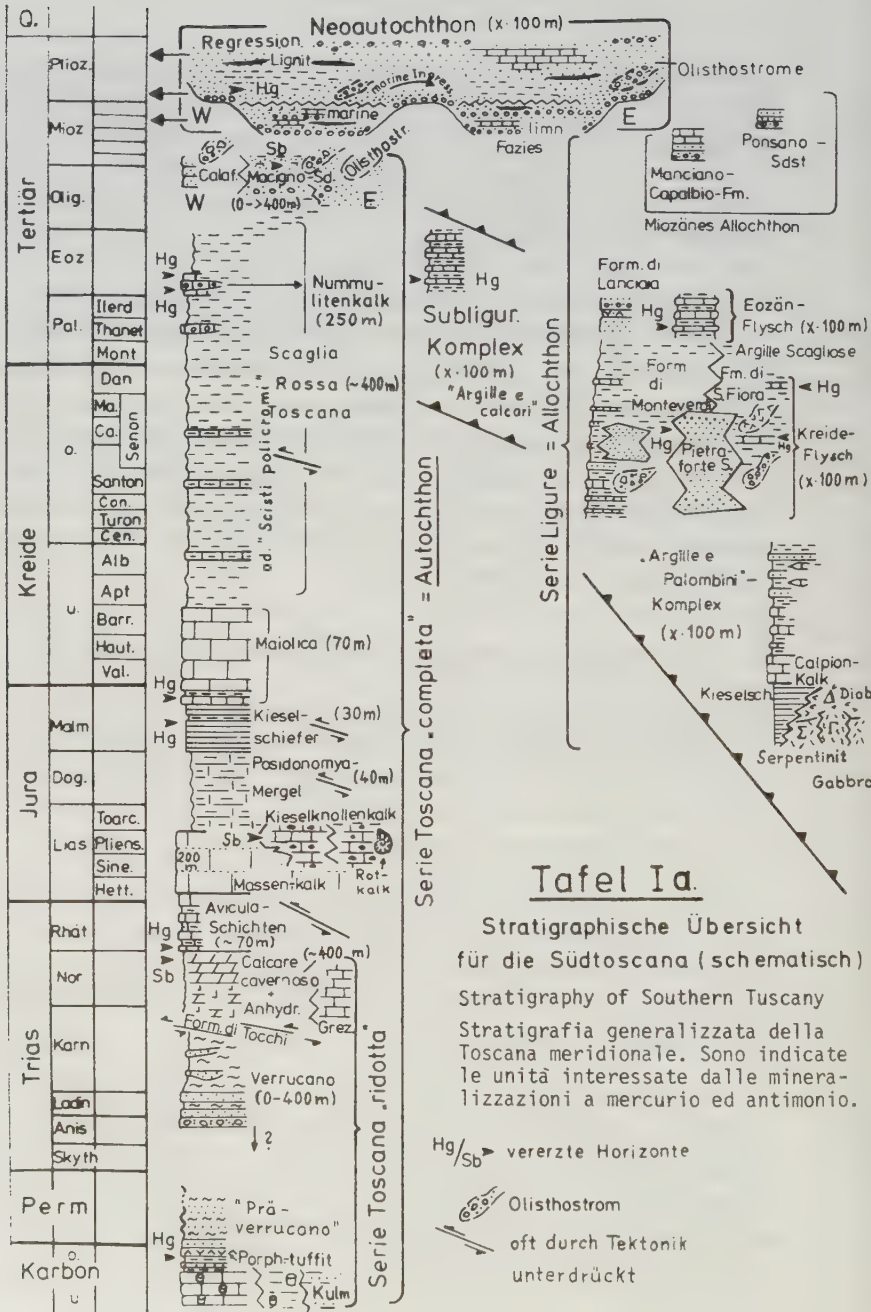
Eine große Fülle von Arbeiten regionalgeologischer und lagerstättenkundlicher Themen findet man in einem Sammelband über die Naturressourcen der Südtoskana zusammengetragen (AUTORI VARI 1971). Von Bedeutung sind auch die Arbeiten von BODECHTEL 1968, BODECHTEL & NITHACK 1974, SMOLKA 1975, DI BERNARDO 1976 mit Auswertungen von Luft- und Satellitenbildern, sowie von SCHECHTL 1976 und DIETERLE 1977 mit Spezialkartierungen und lagerstättenkundlichen Untersuchungen.

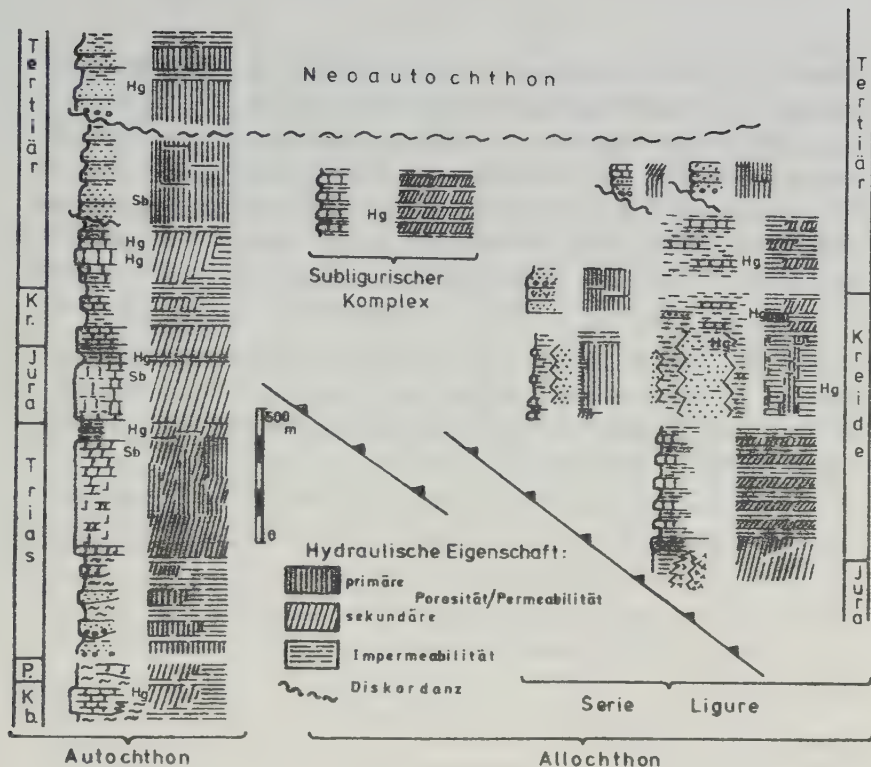
1.2. Zur Stratigraphie der Hg-/Sb-Lagerstätten - Provinz Südtoskana

Im folgenden ist die Stratigraphie im Abriß nur so weit im Detail beschrieben, wie es für das Verständnis der Beziehungen zwischen den Lagerungsverhältnissen der Gesteine der Anordnung der Erzvorkommen nötig ist. Eine ausführlichere Darstellung findet man im Anhang und in den im Abschnitt 1.1.5. angeführten Schriften.

Die Tafel I a. bietet einen Überblick über die Stratigraphie der Südtoskana, und zwar über die in Autochthon, Allochthon und Neoautochthon zu gliedernden Sedimentgesteine. Weitere Angaben über die großen Züge der regionalgeologischen Entwicklung, zu Magmatismus und Tektonik findet man auf den Tafeln II. und III. .

Aus der Tafel I a. geht hervor, daß die Hg- und Sb-Vererzungen nicht an Schichten aus bestimmten Epochen gebunden sind, sondern eher gewisse Zusammenhänge mit der petrographischen Beschaffenheit ihrer Umgebung erkennen lassen. Das soll anhand der Tafel I b. deutlich werden. Sie vermittelt verallgemeinernde Aussagen über die hydraulischen Eigenschaften der verschiedenen Gesteinskomplexe.





Tafel I b.

Lithostratigraphie der Südtoskana mit Angaben zu hydraulischen Eigenschaften der Gesteinseinheiten in den rechten Hälften der Säulen.

Lithostratigraphy of Southern Tuscany and the hydraulic properties of the units : impermeability of overwhelmingly argillaceous formations - primary permeability due to porosity and poor cementing - secondary permeability of rocks susceptible to tectonical fracturing and / or corrosion by hydrothermal agents.

Lithostratigrafia della Toscana Meridionale e caratteri idraulici principali delle varie unità : impermeabilità delle formazioni argillose - permeabilità primaria dovuta alla porosità ed alla cementazione incompleta - permeabilità secondaria dovuta alla frantumazione tettonica ed / o all' azione delle acque idrotermali o dei gas .

Impermeabel sind überwiegend die tonigen und mergeligen Formationen, auch wenn sie isolierte Kalk- oder Sandsteinlinsen einschließen. Den Gegensatz hierzu bilden die permeablen Gesteinskörper, die

entweder primär wegsam sind (hohe Porosität bei günstigem Porendurchmesser und unvollständiger Zementation) oder sekundär durchdringlich geworden sind - entweder durch diagenetische oder epigenetische Lösungsprozesse oder aber aufgrund tektonischer Ereignisse. Die Tafel I b. kann natürlich nur die vorherrschenden Tendenzen anzeigen, während oft Einzelheiten der faziellen oder der sonstigen lokalen geologischen Entwicklung das hydraulische Milieu eines Gesteinskörpers beeinflussen.

Um nicht den Eindruck entstehen zu lassen, daß bestimmte Hypothesen zur hier behandelten Lagerstättenentstehung schon an dieser Stelle und ohne Berücksichtigung anderer Denkmodelle präjudiziert werden sollen, müssen drei Tatsachenkomplexe hervorgehoben werden :

- 1) Die Hg- und Sb-Lagerstätten der Südtoskana sind alle recht nahe der Erdoberfläche (bis max. 200 m u.Gel.) anzutreffen, und zwar in einem morphologisch unruhigen und unreifen Gebiet.
- 2) Sie treten in Gesteinen verschiedener Altersstellung (O.Karb. bis Quartär, s.Taf. I a.) und Fazies auf.
- 3) Bis auf eine Ausnahme¹⁾ liegen keinerlei Anzeichen für eine Teilnahme von Erzpartikeln an sedimentären Prozessen vor.

Die weitere Diskussion dieser Lagerstätten-Provinz darf daher auf den Bereich der epigenetischen Erzbildung beschränkt werden. Deswegen ist eine nähere Erläuterung komplizierter stratigraphischer Zusammenhänge nicht unbedingt nötig. Die ereignisreiche tektonische Entwicklung hat die verschiedensten Gesteine miteinander in Kontakt gebracht und auf diese Weise die Geometrie derjenigen Räume mitgestaltet, in denen sich die Lagerstättenbildung abgespielt hat.

Nummehr sollen nur noch diejenigen Gesteinseinheiten kurz charakterisiert werden, deren Eigenschaften und deren weite räumliche Verbreitung zur Erwähnung bei ganz grundlegenden Erörterungen und Überlegungen führen.

Die Zinnober-Mineralisation von Jano, in Gesteinen oberkarbonen Alters, ist ein Parallelfall zu den 65 km nordwestlich gelegenen Apuaner Alpen,

¹⁾ In von Thermalwässern geschaffenen Höhlen findet man Zinnober-Anreicherungen innerhalb der Höhlen-Sedimente, also sedimentol. Ursprungs. Insgesamt gehört dieser Vererzungstyp natürlich in den Formenkreis der epigenetischen Erzbildung und steht dazu nicht im Widerspruch !

wo in Gesteinen gleichen Alters - jedoch von epizonaler Metamorphose betroffen (BERGMANN 1968) - einige Quecksilber-Lagerstätten bekannt sind. In beiden Fällen handelt es sich um eine Serie aus tonigen, siltigen und feinsandigen marinen Sedimenten mit porphyritischen Tuffeinschaltungen. Solche Situationen sind bekannt für syngenetische Hg-Anreicherungen mit epigenetischer Mobilisation und Konzentration (SAUPE 1967 und MAUCHER 1976 : 478 - 480). Die Vererzung von Iano ist jedoch ein Sonderfall am nördlichen Rande des Arbeitsgebietes (s.Tafel. VI.u. Fig. 2.).

Der Name "Calcare Cavernoso" (dt.: löcheriger Kalkstein) für eine Gesteinsfolge der höheren Trias bezeichnet schon die für den hier diskutierten Zusammenhang wichtigste Eigenschaft : Das Gestein ist vielerorts - im Aufschluß und in der Teufe - durch und durch von kommunizierenden Hohlräumen durchsetzt.

Der Calcare Cavernoso erweist sich bei der Produktion geothermischer Dampfenergie als wichtigste Einheit. Seine Porosität beruht auf einem komplizierten Gefüge von Vorgängen, deren früheste Glieder bei der Ablagerung zuckerkörniger Dolomite zu suchen sind, während später diagenetische Mineralumbildungen und danach tektonische Ereignisse eine Rolle gespielt haben. Epigenetische Prozesse fanden und finden gegenwärtig noch Gesteinskörper guter Durchlässigkeit vor. LEINE 1968 hat Gesteine gleichen Alters und vermutlich gleicher Entstehung in anderen Gebieten beschrieben und genetisch erklärt. Im Anhang findet man eine darauf sich stützende, ausführlichere Diskussion des Calcare Cavernoso. Die Fig.3 . verdeutlicht den späteren Teil des Werdeganges dieser so auffälligen Formation. Sie enthält außer den bituminösen Dolomiten auch dunkle Kalke und Anhydrite.

Die Folge aus dem Calcare Cavernoso und den darüber lagernden jurassischen Kalken bildet an mehreren Stellen größere Körper mit guter Permeabilität und spielt eine Hauptrolle bei der Entwicklung geothermischer Konvektionssysteme, auf die der Abschnitt 1.6. eingeht.

Diese ganze Serie zeichnet sich bei geoelektrischen Messungen als Körper mit hohem Widerstand ab, was die Erkundung großräumiger Strukturen erleichtert. Aus den Eigenschaften der Permeabilität und des geoelektrischen Widerstandes ergeben sich auch die treffenden Bezeichnungen, welche die Autoren der ENEL diesem Gesteinskomplex gegeben haben : main reservoir rock, permeable complex, pervious complex, resistive substratum (Zitate hierzu

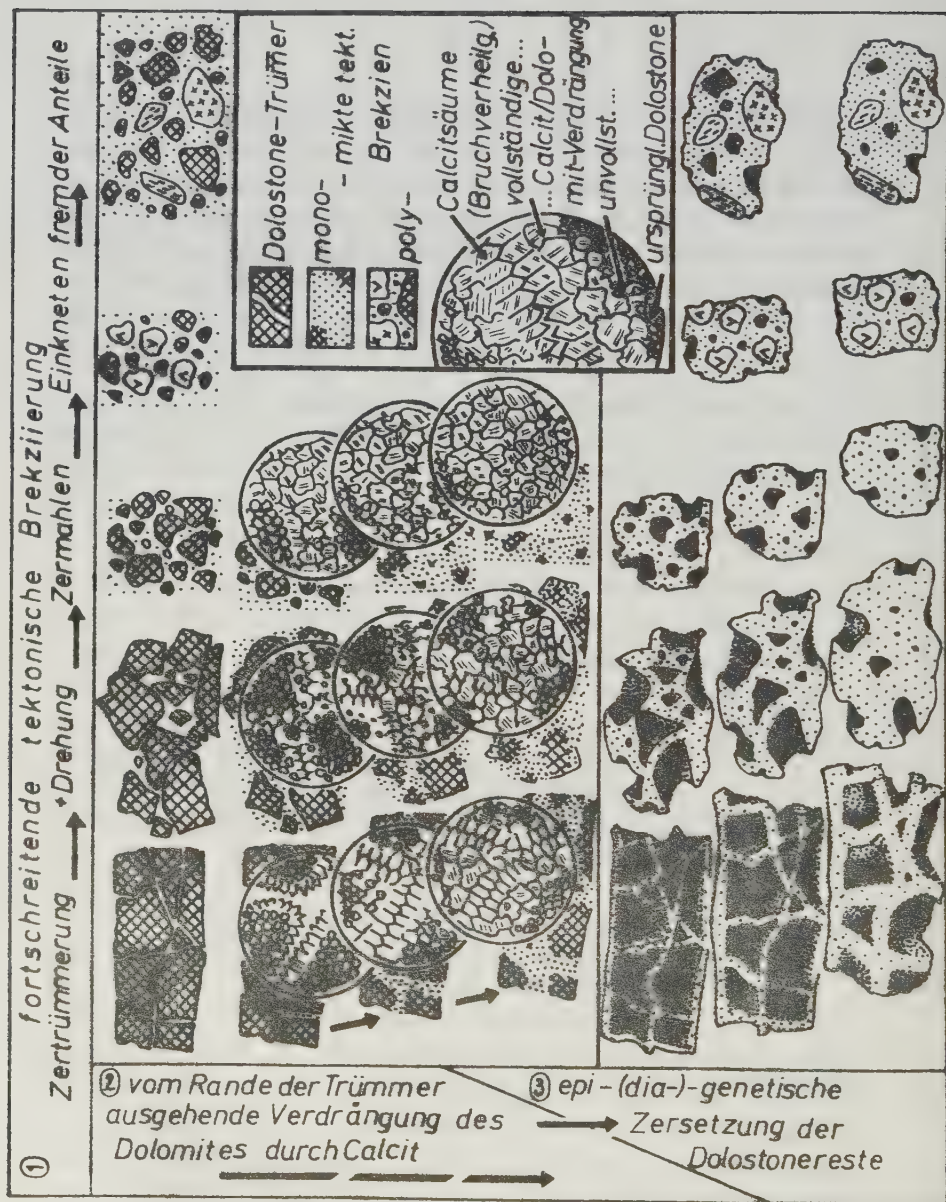


Fig. 3. Flußdiagramm zur Entstehung des Calcare Cavernoso und seiner

Untertypen (gezeichnet in Anlehnung an die Beschreibungen und Deutungen bei LEINE 1968) - Flow diagram explaining the origin of the cavernous Triassic carbonate rocks and their various subtypes - Schema genetico del Calcare cavernoso ed i suoi vari tipi, secondo le descrizioni ed interpretazioni del LEINE 1968.

s. unter 1.6.1.).

Zur letztgenannten Folge kann sich nach Verschuppungen auch der "Nummulitenkalk" gesellen, der in Form von mehrere km breiten Karbonatlinsen auftritt. Eine mehrere Zehner m mächtige ungeschichtete Kalkmasse (sog. "bancone"-Fazies) geht nach oben und unten in gebankte Kalke und Mergelkalke über (sog. "sotto"- und "sopranummulitico"-Fazies).

Die oben erwähnte, wegen ihres hohen geoelektrischen Widerstandes auffällige Serie ist also lithostratigraphisch nicht präzise definiert.

Wie in den folgenden Kapiteln noch ausgeführt werden soll, ist der tektonische Kontakt auch anderer Gesteine zum "resistive substratum" lagerstättenkundlich von Bedeutung, zum Beispiel wenn es sich um die turbiditischen Sandsteinserien vom Typ "Macigno" (im Autochthon) und "Pietraforte" (im Allochthon) handelt. Beide enthalten Sandablagerungen aus den Kanälen und Fächern submariner Canyons, wo man typischerweise mächtige, gradiert geschichtete Bänke mit nur unvollkommen ausgebildeten tonigen Zwischenmitteln antrifft. Deswegen bilden auch diese Formationen größere permeable Körper, aus denen Thermalquellen und Gase empordringen können. Beispiele dafür sind einige Geothermalfelder (bei Larderello und südlich des Monte Amiata) und diesen benachbarte Hg-Lagerstätten.

Die mächtigen distalen Flysch-Folgen kretazischen bis unteroligozänen Alters wirken in weiten Gebieten als stauende, abdeckende Schicht, welche die permeablen Systeme versiegelt. Die in den Flyschserien enthaltenen, vorwiegend entweder sandigen oder kalkigen Bänke stellen nur kleinräumig wirksame Ausnahmen von der Funktion des StauhORIZONTES dar.

Das "Neoautochthon" erfüllt als intramontane Molasse einige Becken von länglicher Gestalt und greift stellenweise auch weit über die großen Bruch- und Auffaltungsstrukturen hinweg (s.Tafeln IV., V., IX.). Die Ablagerungen aus mehreren Sedimentationszyklen enthalten klastische Gesteine der verschiedenen Fraktionen, Karbonate, Salinarablagerungen und Braunkohlen. Das Beispiel der Lagerstätte von Cerreto Piano (s.Tafel XI.,(4) u.(5)) und Thermalquellen (s.Fig.5.,(4) u.(5)) zeigen, daß auch die neogenen Schichten in die Frage nach permeablen und impermeablen Körpern einbezogen werden müssen. Das gilt besonders für die mächtigen basalen Sande des Pliozäns und die darüber folgenden "blauen Tone".

Wegen ihres häufigen Auftretens, und zwar auf Flächen von wenigen m² bis zu etlichen km², verdienen die Travertinablagerungen Erwähnung (s. Tafel VIII.). Sie sind Zeugen sowohl erloschener als auch aktiver geothermischer Anomalien, aus denen Mineralwässer ausgetreten sind und die beim Durchlaufen der mesozoischen Schichten aufgelösten Stoffe wieder abgesetzt haben : Kalk-, Gips- und Kieseisinter (s. Fig. 5., (1) u. (2)).

1.3. Zur tektonischen Entwicklung der Südtoskana

Das Verständnis der regional typischen Bauprinzipien hat eine nicht zu überschätzende Bedeutung für die Erklärung des räumlichen Verteilungsmusters der Hg- und Sb-Lagerstätten.

Die Tafeln II. und III. geben einen Überblick über den Ablauf der durch Falten-, Schuppen-, Decken- und Bruchtektonik geprägten Baugeschichte des Arbeitsgebietes. Diese schematischen Darstellungen und der Text des folgenden Abschnittes 1.3. gehen vor allem auf die ausführlichen Darstellungen von SIGNORINI 1947a und b, DESSAU 1952, CATALDI et al. 1963, BODECHTEL 1968, CALAMAI et al. 1970, AUTORI VARI 1971, BODECHTEL & NITHACK 1974 und SMOLKA 1975 zurück.

1.3.1. Decken - und Gleittektonik

Eine eingehende Diskussion über das Für und Wider der Existenz echter Ferndecken sowie über den (par- ?)autochthonen Charakter der "toskanischen" Einheit paßt nicht in den Rahmen der vorliegenden Arbeit und würde zum anderen vermutlich dem angestrebten Ziel keine besonderen Dienste leisten. So sei nur hinsichtlich des ersten Streitpunktes auf die unterschiedlichen Faziesfolgen der "ligurischen" und der "toskanischen" Serien verwiesen (s. hierzu d. Taf. I. und den Anhang), die - neben allen tektonischen Argumenten - für die Existenz echter Decken sprechen.

In der Tafel I. sind die Rutschmassen angedeutet, die den Gleitdeckenbau und überhaupt jede Periode besonderer morphologischer Unruhe begleitet haben und ein Bindeglied zwischen tektonischen und sedimentären Ereignissen darstellen.

Im folgenden die Quintessenz der ausführlichen Darstellungen der Horizontaltektonik durch CATALDI et al. 1963 und die AUTORI VARI 1971 (s. hierzu die Tafeln II. und III.).

Auf dem Autochthon, bestehend aus einem noch unbekannten Grundgebirge und Gesteinen der "Serie Toscana", liegen zwei Decken-Komplexe, ein tieferer von geringerer Ausdehnung und Mächtigkeit, der "subligurische", und die "ligurische Decke".

Die erstgenannte Einheit soll im Aquitan aufgeschoben worden sein, während etwa gleichzeitig die Gesteine der Serie Toscana disharmonisch und nach NE vergent gefaltet wurden.

Im höheren Aquitan hat sich die toskanische Einheit im Zuge fortdauernder Einengung verschuppt und mancherorts sogar auf längere Strecken hin verdoppelt, daher der Name "Falda Toscana" (it. falda = dt. Decke). Am E-Rande kam es auch zu einer Aufschiebung auf den benachbarten umbrischen Raum.

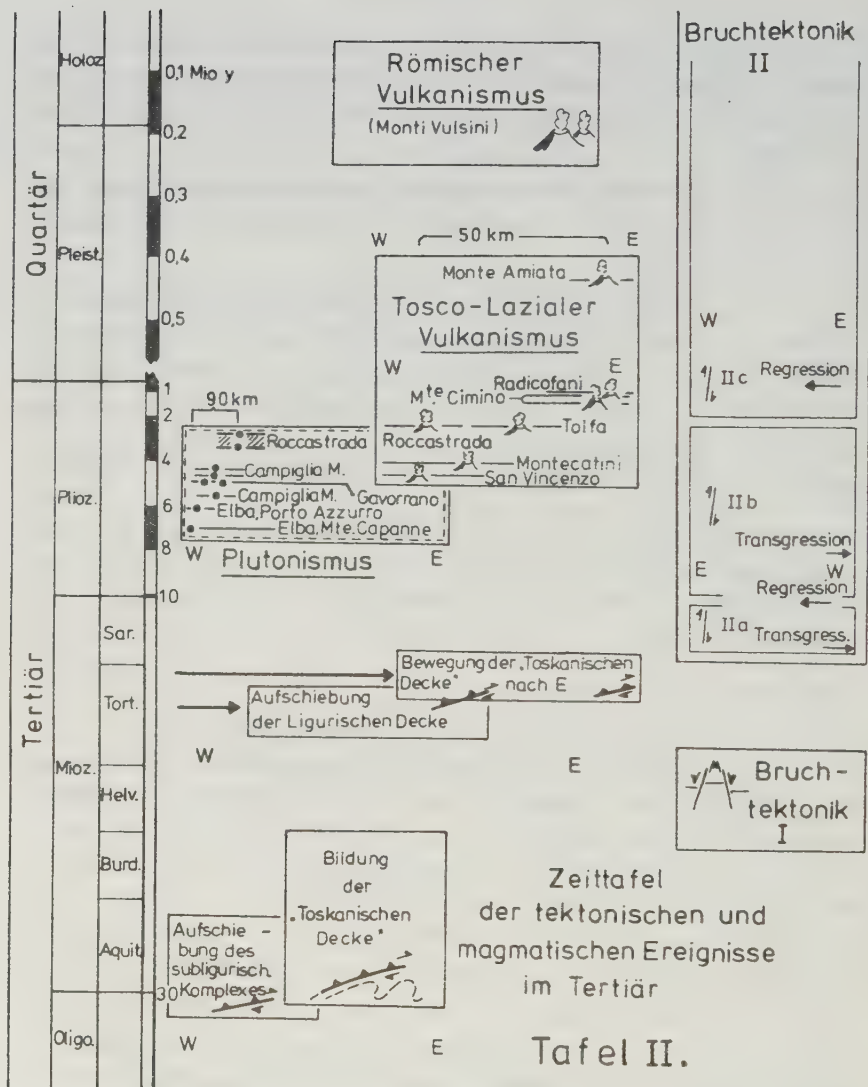
Bei einer zweiten Deckenbauphase im Torton glitt zunächst die ligurische Decke nach Osten über.

Später, im Zeitraum ob.Torton bis Torton-/Sarmat - Grenze, folgte eine weitere Verschuppung zwischen dem Autochthon i.e.S. und der Falda Toscana sowie eine weitere Wanderung derselben nach Osten auf den Rand des umbrischen Faltengebirges.

Im folgenden sei kurz das Verhalten der verschiedenen Gesteine bei tektonischen Beanspruchungen skizziert :

Der untere Bereich des Verrucano (ca. 200 m) und der Massenkalk des Lias (200 - 300 m Mächtigkeit) haben kompetent reagiert, durch Anlage von Falten mit einigen km Wellenlänge. Zur disharmonischen Faltung mit weit geringeren Wellenlängen neigen die vorwiegend phyllitischen oberen Verrucano-Abschnitte, die Bank- und Kieselknollenkalke sowie die Kieseliefer des höheren Jura, die Majolica-Kalke und die gelegentlich an Kalkbänken reichen Partien der höheren "Scisti policromi"-Folge.

Eine ganz inkompetente Reaktionsweise ist der Anhydrit-/Dolomitserie (Calcare Cavernoso), sowie den Posidonomya-Mergeln des Doggers und den "Scisti Policromi" eigentümlich. Die Mächtigkeiten all dieser Einheiten schwanken daher von 0 m bis zum vierfachen der ursprünglichen Werte. Diese Mächtigkeits-Schwankungen nehmen beim Calcare Cavernoso so extreme Formen an, daß einige Autoren (MOUTON 1969; CATALDI et al. 1963) von "Diapirismus" sprechen, obwohl von einem Vorkommen der dazu eigentlich nötigen Minerale geringerer Dichte (aus hypersalinerer Fazies) nichts bekannt ist.

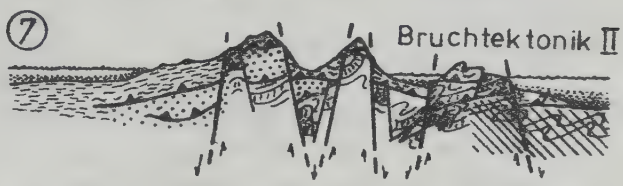


Sequence of the tectonic and magmatic processes during the Tertiary.-
Tettonica e processi magmatici durante il Terziario.

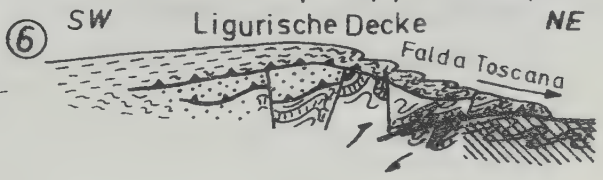
Tafel III. (right) Structural development of Southern Tuscany.-
(destra) Sviluppo strutturale della Toscana Meridionale.

Tektonische Entwicklung der Süd-Toscana

Pliozän



Sarm.



Torton



Tafel III.

Bruchtektonik I

Miozän

④

Helvet



Burdigal

③

Bildung der : „Falda Toscana“



Aquitain

②

Aufschiebung des subligurischen Komplexes



Oligozän

①

Eu-

Mio-Geosynklinale



Serie Ligure

Subligur.

Serie Toscana

Umbr. Troja

Die Folgen der extremen Beweglichkeit im Niveau des Calcare Cavernoso sind:

- 1) Eine Zerreißung der gefalteten Rhät-Jura-Unterkreide - Abfolge, gewissermaßen zu isolierten "Groboudins"
- 2) Aufschuppungen und Verdoppelungen
- 3) tektonische Unterdrückung der Avicula-Schichten (Rhät) außerhalb schützender Faltenkerne.

Ebenso wie die Rhätschichten findet man auch die Jura-Abfolge oberhalb des Massenkalkes selten in vollständigem Schichtverband erhalten.

Bei den Decken erschwert der vorherrschende Gesteinscharakter genauere Angaben über Mächtigkeiten, Falten und Verdoppelungen. Detailkenntnisse hierüber wären natürlich bei der Erfassung potentieller Lagerstätten-Standorte sehr wichtig.

Die oben auf dieser Seite angegebenen 3 Punkte werfen ein Schlaglicht auf den Beitrag der Falten- und Schuppentektonik zur Schaffung größerer und kompliziert gestalteter Körper aus permeablen oder impermeablen Gesteinen.

Der Anhang enthält weiter detaillierte Angaben zur Falten tektonik.

1.3.2. Bruchtektonik

Die zu großen vertikalen Versetzungen führende Dehnungs-Bruchtektonik fand in zwei Perioden statt (s.Tafeln II. u. III.) :

- 1) zwischen den beiden deckenbewegenden Krustenundationen im Aquitan und im Torton sowie
- 2) seit den letzten Einengungsbewegungen an der Torton-/Sarmat - Grenze.

Diese Bruchtektonik vervollständigte das heutige, überaus komplizierte Strukturbild und schuf Zerrüttungszonen mit besonderer Wegsamkeit für die hydrothermale Zirkulation.

Aus einigen hundert Bohrungen und einem dichten Netz von Schwere- und geoelektrischen Messungen im Gebiet von Larderello - Monterotondo Marittimo (Blatt 119) und aus dem Monte Amiata - Bereich (Blatt 129) hat man eine genauere Vorstellung von den Auswirkungen jener ersten bruchtektonischen Phase im Helvet erhalten (CATALDI et al. 1963) :

In Gräben und Senken axialer, d.h. NW-Richtung hat sich die "Serie Toscana completa" bis ins Niveau des Tithons oder gar Eozäns erhalten, während in

unmittelbarer Nachbarschaft eine nur auf das Verrucano beschränkte "Serie Toscana ridotta" zu beobachten ist. Ebenso so sind die Grenzen von Gebieten mit sprunghaftwechselnden Calcare Cavernoso - Mächtigkeiten mit Bruchstörungen identisch. Daher überdeckt die später aufgeschobene ligurische Decke die verschiedensten Gesteine der mesozoischen bis eozänen Autochthon-Folge.

Die Bruchtektonik II umfaßt eine Reihe von Epochen wechselnder Aktivität und Bewegungsrichtungen (s. Tafel IV.) und steht außerdem mit magmatischen Ereignissen im engsten Zusammenhang. Unter mehreren Horststrukturen liegen intermediäre bis saure Plutonite mittelpliozänen Alters, an anderen solchen Stellen sind sie zu vermuten, z. B. aufgrund von weiträumigen Schwere-defiziten, von konzentrischen Bruchsystemen und von kontaktmetamorphen Höfen (z.B. im Gebiet von Larderello: CATALDI et al. 1963; vgl. hierzu auch die Tafeln VI. u. VII.).

1.3.3. Typische Strukturen der Südtoskana

Zur Charakterisierung der "typischen" Strukturen in der Südtoskana können die Anschauungen SIGNORINI's (1947 a und b) noch ohne besondere Einschränkungen als gültig angesehen werden :

Die Bruchtektonik mio- bis pleistozänen Alters überprägt das von vergenter Faltung und Zerschierung betroffene autochthone Stockwerk samt den aufgeglimmten Decken. Die SE-NW-gerichteten Bruchtreppen und Horst-Graben-Systeme stehen im spitzen Winkel zu den mehr NNW-streichenden Achsen der vorausgegangenen Faltungen. Die schematischen Darstellungen der Tafel IV. und der Fig. 4. sollen die so entstandenen Strukturen verdeutlichen.

Die Morphologie der G r e n z f l ä c h e zwischen dem p e r m e a b l e n K o m p l e x und der s t a u e n d e n D e c k e aus Scisti policromi oder aus Flyschgesteinen spielt eine ganz entscheidende Rolle bei der Ausbildung geothermischer Anomalien und bei der räumlichen Anordnung epigenetischer Hg- und Sb-Lagerstätten, was im Abschnitt 1.6. und im Kapitel 2. noch näher ausgeführt wird. Hier führe ich den Ausdruck H o c h s t r u k t u r in Anlehnung an das engl. Wort "structural high" ein, welches die im Abschnitt 1.6. zitierten Autoren gebrauchen. Es handelt sich dabei um Stellen, an denen die oben erwähnte Grenzfläche nach oben gerichtete Verformungen aufweist. Auf diese Weise verallgemeinert man die folgenden Fälle :

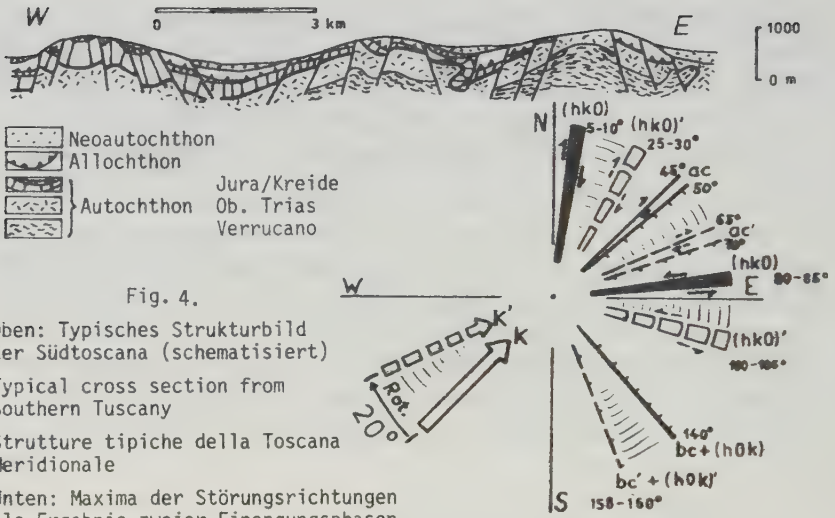


Fig. 4.

Oben: Typisches Strukturbild der Südtoscana (schematisiert)

Typical cross section from Southern Tuscany

Strutture tipiche della Toscana Meridionale

Unten: Maxima der Störungsrichtungen als Ergebnis zweier Einengungsphasen mit unterschiedlicher Schubrichtung

(K - K'), vergl. m. Tafel IV . , Erläuterungen s.Anh. A.1.2. . (nach BODECHTEL & NITHACK 1974, etwas verändert). - The maxima of the frequency distributions of fault directions fit into two systems of response to compressional forces (K - K'), the direction of which has shifted for about 20° - Le direzioni più frequenti delle faglie, dovute alle forze di compressione (K - K') con direzioni variabili.

- einer reinen Horst - Graben - Situation (s.Fig.4.,oben ganz links; Taf.XI.,(3a) u. (4)),
- einer antithetischen Verwerfung (s.Fig.4., oben Mitte; Tafel XI., (2),
- einer Überlagerung von Großfalten im Autochthon mit horstartigen Erhebungen (s.Fig.4.,oben rechts; Fig.5.,(5); Fig.6.,(a)-(c); Taf.X.,(7)).

Eine solche Zusammenfassung und Generalisierung in dem einen Ausdruck "Hochstruktur" ist bei der Beschreibung von Geothermalfeldern und von epigenetischen Lagerstätten statthaft, weil damit die in erster Linie bedeutende Geometrie einer Struktur aus permeablen und impermeablen Gesteinen angesprochen wird, während deren Genese von sekundärer Bedeutung ist. Dementsprechend hat man bei der Exploration auf geothermische Energie geoelektrische Messungen angestellt, um Hochstrukturen zu finden, deren eigentliche Natur sich erst anhand von Tiefbohrungen feststellen

ließ (MOUTON 1965; CALAMAI et al. 1970).

Hierbei läßt sich nun noch ein Unterschied machen zwischen :

- a) "regionalen Hochstrukturen", d.h. Gebieten von etwa 10 oder mehr km Ausdehnung, in denen sich die Grenzfläche Zirkulationsraum/Dach um bis zu 1000 m heraushebt (s.Tafel IX.) und
- b) "lokalen Hochstrukturen", sich über das Niveau der regionalen Hochstr. nochmals um mehrere hundert m erhebende Beulen der Grenzfläche, bei einer Wellenlänge von mehreren hundert m bis zu einigen km.

Hochstrukturen unterschiedlicher Größenordnungen findet man auf den Tafeln IX., X. und XI. .

1.3.4. Zur tektonischen Großgliederung des Arbeitsgebietes

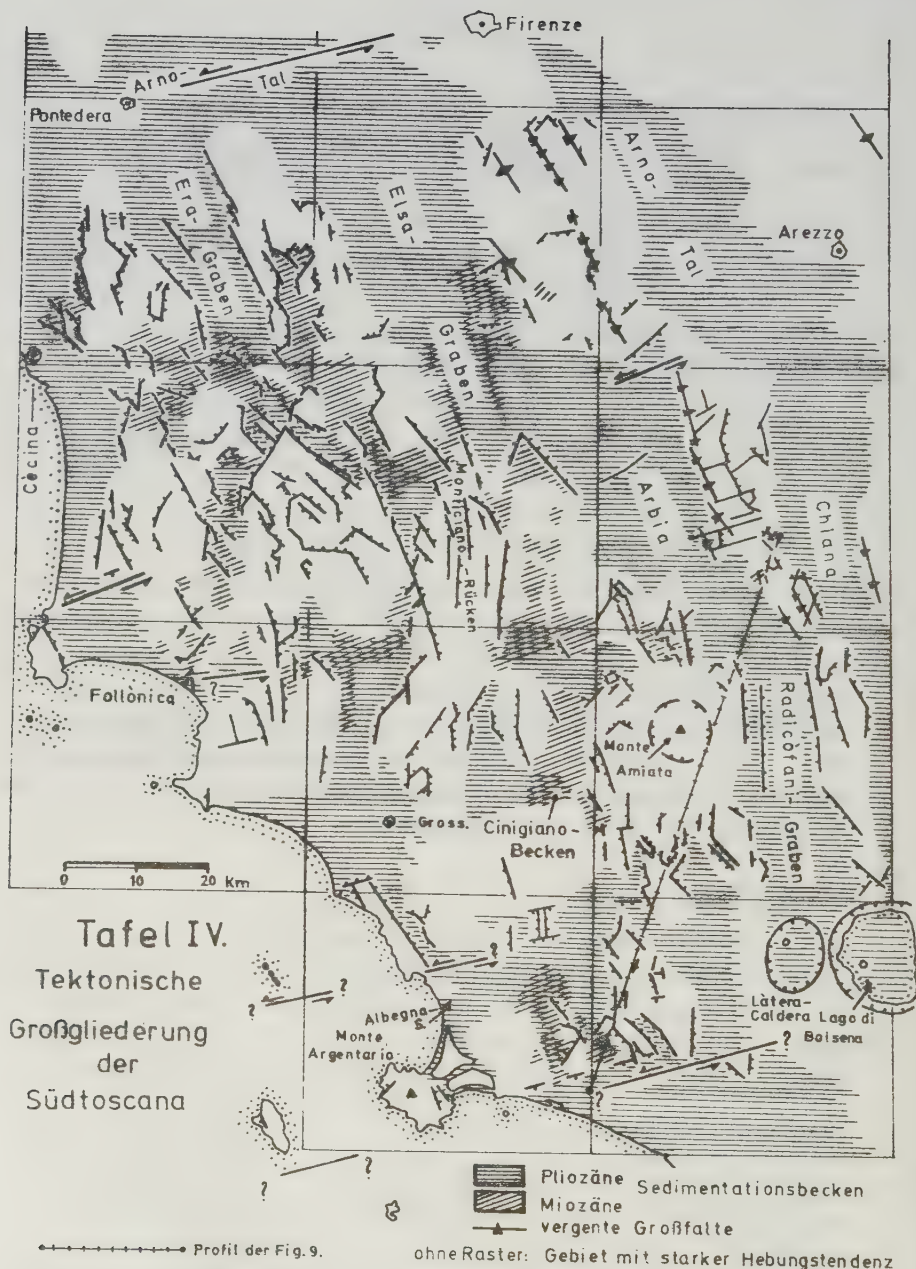
Hierzu faßt die Tafel IV. tektonische Informationen aus allen verfügbaren geologischen Karten zusammen (Quellen s.Taf. X.). Man erkennt mehrere NW-gerichtete Systeme von Horsten und Gräben - z.B. den Era- und den Elsa-Graben -, die ältere, NNW- und N-S-streichende Hochstrukturen und Senken abschneiden : z.B. den Monticiano-Rücken und das mit obermiozänen Sedimenten gefüllte Cinigiano -Becken. Eine untergeordnete Bedeutung haben die senkrecht zu den großen Gräben angelegten Senkungszone "antiappenninischer" (NE-SW-) Richtung, z. B. die Albegna-Senke.

1.4. Magmatismus

Die magmatischen Ereignisse (s. Taf. II.) des subsequenten und des finalen Stadiums bei der Entwicklung des appenninischen Faltengebirges muß man bei der Suche nach dem Motor der Hg- und Sb-Lagerstättenbildung in Betracht ziehen. Die folgende kurze Darstellung stützt sich auf Angaben der AUTORI VARI 1971 und der Erläuterungshefte zur CARTA GEOL. D'IT. 1 : 100 000.

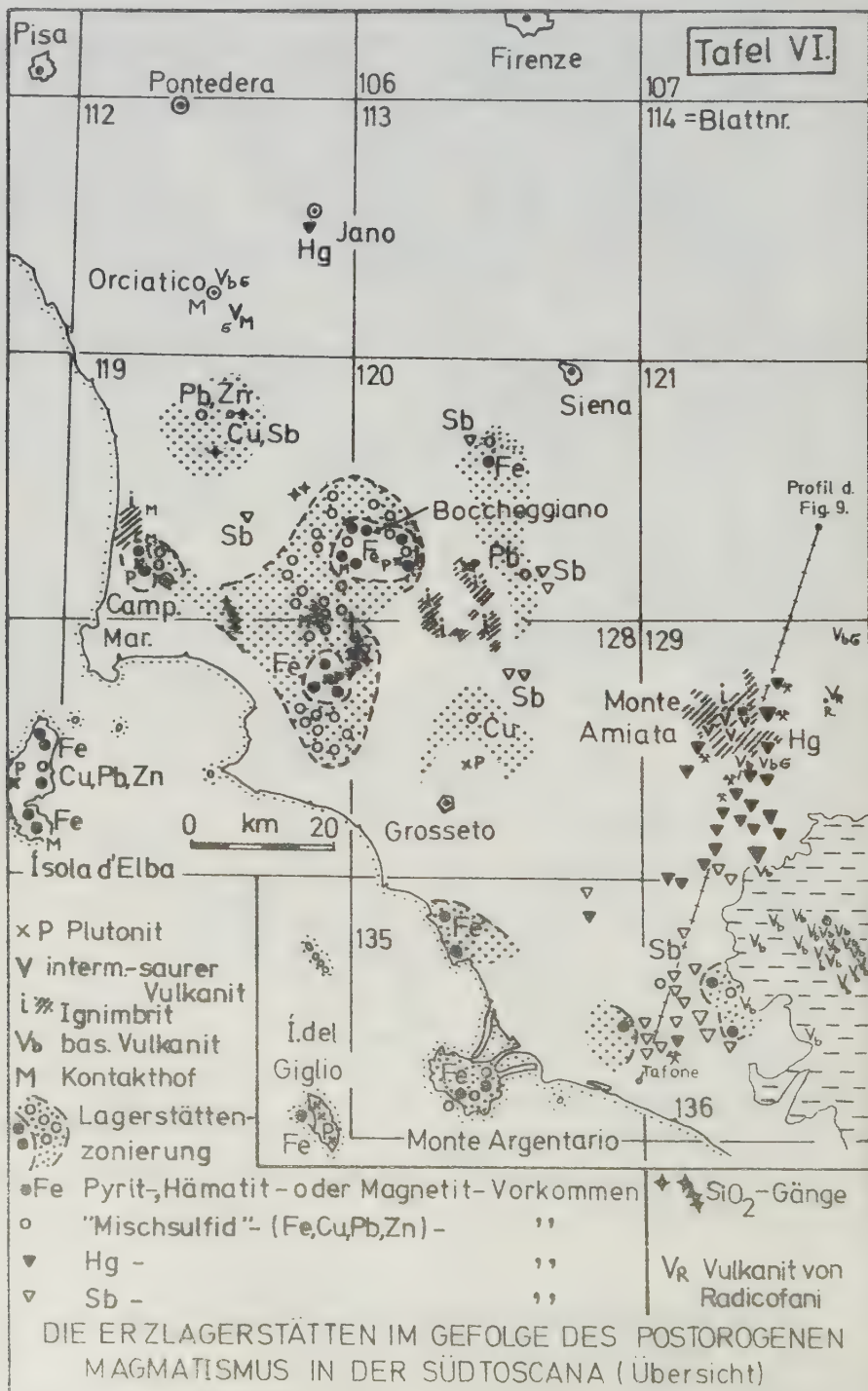
1.4.1. Tiefengesteine

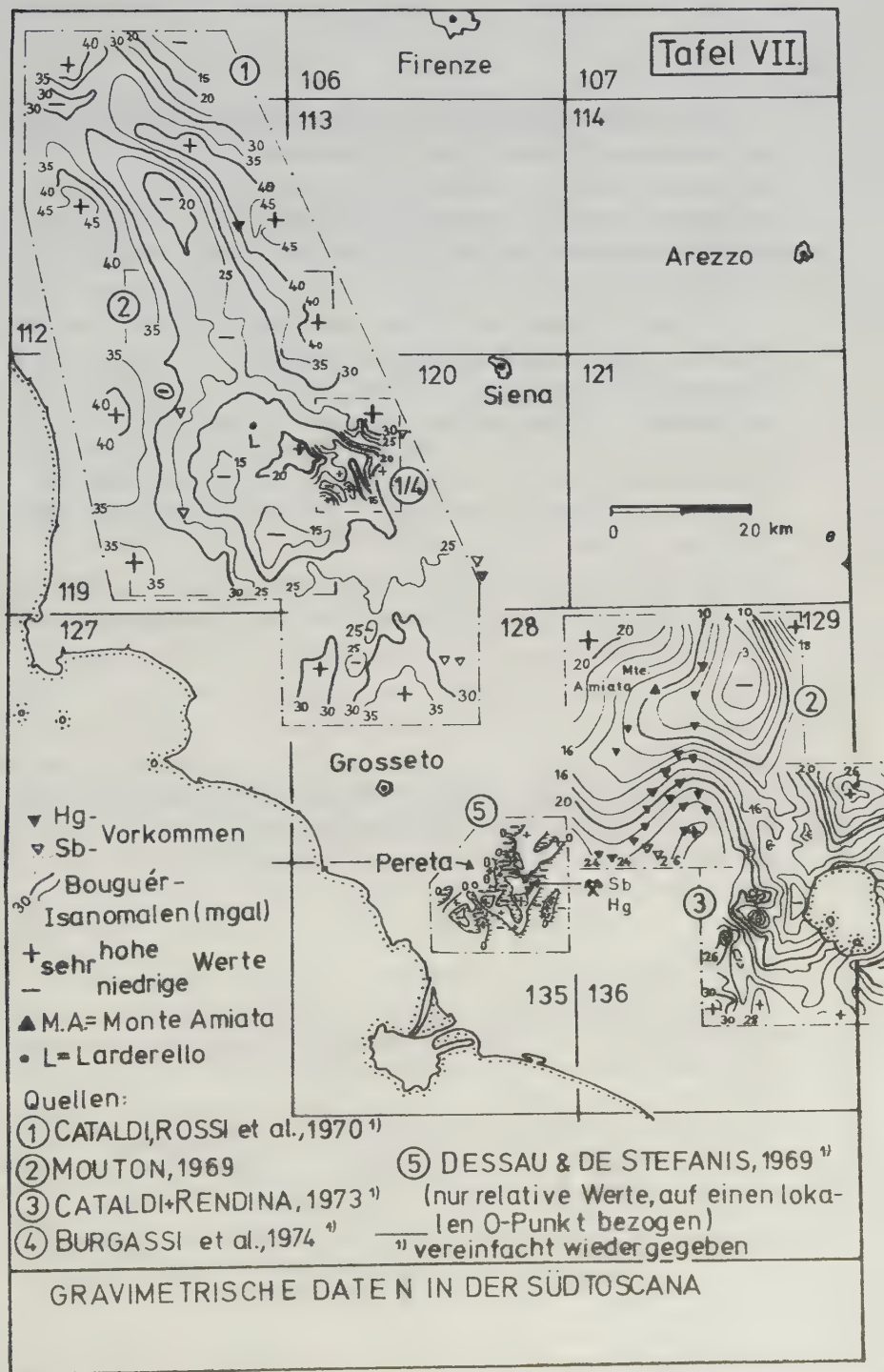
Die Tafel VI. zeigt die aufgeschlossenen oder erbohrten Tiefengesteinsvorkommen (Signatur: Px) und die Kontakthöfe noch vollständig begrabener Plutonite. Auf der Tafel II. ist angegeben, wie die Alterswerte von SW nach NE, also senkrecht zum allgemeinen Streichen, abnehmen. Das gilt sowohl für die Tiefengesteine als auch für die zugehörigen Gang- und Extrusivgesteine, die jeweils in gewissem zeitlichem Abstand folgten.



Major structural units due to block faulting tectonics - Le unità grandi della tettonica a spostamento verticale

Tafel V.: Contour lines reflecting the uplift of the basal marine beds of the Pliocene.- Alzamento degli strati basali a facies marina del Pliocene





Die chemischen Zusammensetzungen zeigen eine dazu parallele Entwicklung von intermediären (Granodioriten) Gesteinen im SW - z.B. auf der Insel Elba - sauren Gliedern (Graniten) im NE. Diese Erscheinung kann man als Folge der nach NE hin zunehmenden Mächtigkeit der Oberkruste und damit der wachsenden Wahrscheinlichkeit für die Aufschmelzung eines granitischen Magmas erklären¹⁾.

Die Tiefengesteine haben unter Bildung von wenige hundert mächtigen Kontaktaureolen in sonst ganz unmetamorphen Partien des bereits fertigen Deckenstapels Platz genommen. An einigen Stellen findet man sie im Verwerfungskontakt mit kaum oder gar nicht umgewandelten Gesteinen : die Bruchtektonik ist also nach dem Magmenaufstieg noch weitergegangen. So halten auch die jüngeren sauren Ganggesteine bei Campiglia Marittima (Blatt 119) die Richtung der Störungen ein, die den über dem zugehörigen Pluton liegenden Horst zerteilen.

Von den 9 bekannten festländischen Tiefengesteinskörpern haben 8 eine gemeinsame Lage mit Gebieten junger (pliozäner bis spätpliozäner) Hebung an Horst-Graben-Strukturen (vgl. Tafeln IV., V. u. VI.).

Ein Blick auf die Tafel VIII. zeigt den Zusammenhang zwischen den post-orogenen magmatischen Körpern und den geothermisch anomalen Gebieten. Außer der r ä u m l i c h e n Verknüpfung fällt bei der Betrachtung der in pliozänen Sedimenten gelegenen Hg-Vererzung von Cerreto Piano (s.Anhang) auch die z e i t l i c h e Nähe epigenetischer Erzbildungen zu den beiden anderen Ereignissen auf.

1) AUTORI VARI 1971 zitieren : MORELLI, C.; BELLEMO, S.; FINETTI, I.; DE VISENTINI, G. (1967): Preliminary Depth Contour Maps for the Conrad and Moho Discontinuities in Europe.- Boll. Geof.Teor. Appl., 9 : 142 - 157.

Tafel VI.: Spatially related postorogenic magmatism and epigenetic ore deposits of Southern Tuscany.- Rapporto spaziale tra le rocce magmatiche postorogeniche ed i giacimenti epigenetici nella Toscana Meridionale.

Tafel VII.: Composite map of the various gravimetric surveys carried out in Southern Tuscany.- Sinopsi dei rilevamenti gravimetrici ottenuti nella Toscana Meridionale.

1.4.2. Subvulkanische, Gang- und Extrusivgesteine im Gefolge der postorogenen Tiefengesteine

In der Tafel II. führt diese Gesteinsgesellschaft wegen ihrer Verbreitung über einen küstenparallelen Streifen von 250 x 60 km, nämlich zwischen dem Braccianer See in Latium und Orciatico in der nördl. Südtoskana den Namen "Tosco-Lazialer Vulkanismus". Das petrographische Spektrum umfaßt (vereinfacht) :

- a) sog. "Selagite", d.h. an dunklen Mineralen reiche Trachyte und Olivinandesite (Mineralbestand: Sanidin, Biotit, Augit, Olivin); auftretend in Lakkolithen, Lagergängen und Lavadecken, zu deuten als lamprophyrische Derivate der Plutonite,
- b) eine Abfolge von Quarzlatit - Olivinandesit - Rhyodazit in den Lava- und Ignimbritdecken des Monte Amiata,
- c) Ganggesteine (z.B. Cordierit-Granitporphyr) und extrusive saure Derivate (Rhyolithe) benachbarter Granodiorite, Quarzmonzonite und Granite.

Ein Vergleich der Tafeln V. und VI. zeigt die weitgehende Vergesellschaftung von Plutonismus, Vulkanismus und junger Hebung. Diesen Erscheinungen benachbart sind auch die epigenetischen Lagerstätten.

1.4.3. Der basische "Römische Vulkanismus"

Das Arbeitsgebiet überdeckt mit seiner SE-Ecke das nördliche Ende des langen küstenparallelen Streifens, der vom basischen bis intermediären Vulkanismus der "römischen Provinz" betroffen worden ist. Die absoluten Alterswerte betragen zwischen 50 000 und 250 000 Jahren.

Aus den Analysen der Laven, Tuffe, Ignimbrite und groben Pyroklastite ergeben sich viele Gesteinstypen, z.B. Leuzit-Tephrit, Leuzitit, Basanit, Latit und Trachybasalt. Bei den AUTORI VARI 1971 zitierte Forschungsergebnisse und die detaillierten Untersuchungen SCHNEIDER's 1965 lassen jeweils die große Vielfalt als Resultat verwickelter Differentiationsabläufe erkennen. Das deutet ebenso auf die Bildung großer Magmakammern in mäßiger Tiefe, wie auch die Größe der zugehörigen Calderen (s. z.B. den Bolsener See auf Tafel IV.) und die ausgedehnten geothermischen Anomalien, die dort zu beobachten sind (BURGASSI et al. 1965; CATALDI & RENDINA 1973 und BALDI et al. 1975; vgl. hierzu auch Tafeln IV., VI. und VIII.).

Große, langlebige Magmenkammern können - folgt man den Gedankengängen z.B. von MOISEYEV 1971 und SILLITOE 1972 - nicht nur nach km^3 zu messende Sedimentgesteinsmassen aufheizen oder gar assimilieren, sondern dabei auch Schwermetalle als Bestandteile von Schmelzen oder hydrothermalen Lösungen mobilisieren. Darin liegt im hier zu diskutierenden Zusammenhang die Bedeutung des römischen Vulkanismus und seiner Begleitumstände.

Eine kleine Anzahl von Hg-Anomalien in Bachsedimenten aus dieser römischen Provinz (DALL'AGLIO et al. 1966) ermutigt dazu, die erwähnten Überlegungen MOISEYEV's 1971 aus der Hg- und Vulkanprovinz von Nevada auf Latium zu übertragen. Zum Abschluß dieses Exkurses sei der Anregung Raum gegeben, durch die statistische Auswertung von Calderen-Lokationen, geothermischen Anomalien oder deren indirekten Indikatoren, sowie von Großlineationen und anderen Strukturdaten die vulkanogene Bedeckung zu "durchleuchten" und so nach weiteren Hg- und Sb-Lagerstätten zu suchen.

1.5. Thermalwasserquellen und Gasexhalationen

Viele der zahlreichen natürlichen Thermalwasser- und Gasaustritte der Süd-toskana und des nördlichen Latium stehen in engem räumlichem Zusammenhang mit geothermisch anomalen Gebieten oder auch mit Hg- und Sb-Lagerstätten. Manchmal regt auch das Zusammentreffen aller vier genannten Erscheinungen am selben Orte zu Überlegungen über eine gemeinsame Ursache an. Die eingehende Diskussion der Möglichkeiten, in gewissen Thermalwässern oder Gasen Erztransportmedien oder deren oberflächennah veränderte Abkömmlinge zu sehen, bleibt dem Kapitel 4. vorbehalten. Im vorliegenden Abschnitt folgen die wichtigsten Tatsachen und einige grundlegende Überlegungen zur Entstehung dieser Gase und Wässer.

Bei der Prospektion auf geothermische Energie werden die Thermomineralquellen und die Gase in der Phase der Vorerkundungen untersucht, um Hinweise auf die jeweilige örtliche hydrogeologische Situation, auch unter Einbeziehung der tieferen Grundwasserstockwerke, zu gewinnen. Wegen des statistisch belegbaren (s. Abschnitt 1.6.3. und Kapitel 3.) Zusammenhanges der Lagerstätten mit fossilen oder rezenten geothermisch aktiven Gebieten können die Thermalquellen und Gasaustritte auch für die Lagerstätten-Prospektion interessant sein.

1.5.1. Zur Klassifikation der Thermo- / Mineralwässer

Ziel der Klassifikation soll die Zuordnung zum jeweiligen Werdegang der Wässer sein: das heißt, die Beantwortung von Fragen wie den folgenden :

Welche Gesteine haben die Wässer auf ihrem Wege passiert ?

Welche Tiefen und Temperaturen wurden dabei erreicht ?

Liegen Mischungen mit Wässern anderer Herkunftstiefe vor ?

Als "Mineral"-quellen sollen hier alle aus dem Boden austretenden Wässer mit erhöhten Gehalten ($\geq 0,5$ gr/l) an gelösten Stoffen gelten, als "Thermal"- bzw. "Thermo"-mineralquellen solche, die die regionale Jahresmitteltemperatur von 13°C überschreiten.

Für etwa 160 solcher Quellen im ganzen Arbeitsgebiet liegen Daten über die Temperatur, pH-Werte, Gehalte an Na, K, Ca, Mg, Fe, Cl, HCO_3 , SO_4 , H_2S , H_3BO_3 , Trockensubstanz, Salinität und elektrische Leitfähigkeit vor (Zur Herkunft der Daten siehe Abschnitt 3.2.).

Die sogenannte "Pattern"-Klassifikationsmethode nach STIFF 1951 hat sich gemäß den Erkenntnissen von LONG & CAMISSA 1959 sowie von BALDI, FERRARA et al. 1973 als sehr zweckmäßig erwiesen. Man erhält Aufschlüsse über einige der oben gestellten Fragen bei der Betrachtung der relativen Konzentrationen der wichtigsten Kationen (Na+K ; Ca ; Mg) und Anionen (Cl ; HCO_3 ; SO_4), und zwar in Milliäquivalent-Prozent - Werten ¹⁾. Wie bei der molaren Konzentrationsangabe wird hier das Molekulargewicht eliminiert.

1.5.2. Zur chemischen Entwicklung der Grundwässer in den verschiedenen Stockwerken

Der folgende Abschnitt liefert Material für zwei Hauptzielsetzungen dieser Arbeit : Informationen für die dem 4. Kapitel vorbehaltene Diskussion über die lagerstättengenetischen Fragen und ein Beispiel für eine Sammlung von Daten mit indirekter lagerstättenkundlicher Bedeutung, die bei einer multivariaten Beschreibung der Erzprovinz herangezogen werden können.

¹⁾ Der Analysenwert in mgr/l wird durch das Molgewicht und durch die Wertigkeit des betreffenden Ions geteilt und dann als prozentualer Anteil an den 50 % Anionen bzw. 50 % Kationen angegeben. So erhält man den Milliäquivalent-Prozent-Wert. Die so errechneten 6 Werte ergeben in der Diagramm-Darstellung sehr anschauliche Bilder und erweisen sich gerade bei den Wässern des Arbeitsgebietes als aussagekräftig (s. Fig.5.).

Von den Mitarbeitern der ENEL und des ISTITUTO INTERNAZIONALE PER LE RICERCHE GEOTERMICHE (Pisa) ist die Interpretation der chemischen und isopenchemischen Wasseranalysen zu einem leistungsfähigen Instrumentarium über Wasserbewegungen, Verweilzeiten und Austauschvorgänge zwischen den Wässern und den umgebenden Gesteinen entwickelt worden (BALDI et al. 1973; BALDI & FERRARA 1973; FANCELLI & NUTI 1974; PANICHI et al. 1974; FANCELLI & NUTI 1975).

Die Interpretationsmethoden erfassen zur Beantwortung der oben angegebenen Fragen die folgenden Größen :

- a) Hauptkationen und -anionen, betrachtet im Diagramm nach STIFF, geben Hinweise auf die durchlaufenen Gesteinskomplexe.
- b) Die Beziehungen zwischen den Na-, K- und Ca-Gehalten lassen nach FOURNIER & TRUEDELL 1973 Rückschlüsse auf die Temperaturen in größeren Tiefen des Kreislaufes zu.
- c) Auch der SiO_2 -Gehalt gibt nach FOURNIER & ROWE 1966 Auskünfte über bereits erreichte Temperaturen vor der Abkühlung der Wässer während des Aufsteigens.
- d) ^{18}O -Bestimmungen können Destillationsvorgänge im Untergrunde erkennen helfen.
- e) ^{18}O - und ^{13}C -Bestimmungen lassen Aussagen über die Verweildauer der Wässer in Karbonatgesteinen zu.
- f) ^2D - und ^3T -Analysen erlauben Rückschlüsse auf die Gesamtverweildauer der Wässer ("Alter") im Untergrund, auf Destillationsvorgänge und Beimischungen von Dampfkondensaten in aufgeheizten vadosen Wässern flacherer Stockwerke.

Aus dieser Aufzählung sollte deutlich werden, mit welchem differenzierten Instrumentarium die Thermalwasser-Kreisläufe von anderer Seite untersucht worden sind. Die Darstellung und die Schlußfolgerungen in den folgenden Abschnitten dieses Kapitels greifen auf die Erkenntnisse der auf dieser Seite genannten Autoren zurück, welche bei Aussagen über hydrogeochemische Vorgänge jeweils mehrere dieser Parameter berücksichtigt haben.

1.5.2.1. Die Grundwasserstockwerke

Die Grundwasserleiter des Arbeitsgebietes kann man in zwei Obergruppen aufteilen :

- 1) Permeable Körper oberhalb des oder im oberen Teil des tektonischen und zugleich hydraulischen Deckenstockwerkes
- 2) Aquiferi an der Unterfläche oder unterhalb des Deckenstockwerkes.

Die Unterschiede zwischen den Obergruppen betreffen also einen rein strukturellen Aspekt und darüber hinaus die Gesteinssubstrate und die daraus resultierenden unterschiedlichen Eindringtiefen von Wässern.

In den folgenden Überlegungen werden die Wässer der flachsten Zirkulation (Schuttquellen, quartäre Schotterebenen usw.) nicht mit berücksichtigt.

Die Grundwasserleiter des o b e r e n Stockwerkes sind :

- a) grobklastische Gesteine des Neautochthons
- b) Macigno- oder Pietraforte-Grauwackensandsteine
- c) Kalke und Sandsteine der lithologisch wechselhaften Flyschserien
- d) Ignimbrit-Decken
- e) Schlacken-, Lapilli- oder Lavalagen des römischen Vulkanismus.

Hier trifft man häufig ungespannte Grundwässer meist niedriger bis mäßiger Temperatur (10 - 30 °C) an. Einzelne undurchlässige Horizonte können in diesen Komplexen lokal gespannte Grundwasserkörper entstehen lassen oder die schon zu einem gewissen Grade mineralisierten Wässer vor laufender Verdünnung durch Sickerwässer schützen.

Die Scisti Policromi-Serie, die Tonsteine der subligurischen und der ligurischen Decken bilden weiträumig wirksame Trennhorizonte, agieren also als "Deckenstockwerk", unterhalb dessen die sehr häufig gespannten Grundwässer des tieferen Stockwerkes ihren Weg nehmen und dabei Wärme und gelöste Stoffe aufnehmen.

Im u n t e r e n Grundwasserstockwerk sind als permeable Gesteine wirksam : der Calcare Cavernoso, die Kalke und die Kieseelschiefer des Jura. Diese Grundwasserleiter enthalten über weite Distanzen hinweg ihre Wasserzufuhr aus Ausstrichgebieten, wo Klüftigkeit und Karstbildungen die Absorption erleichtern (s. Fig. 5.,(1)), oder wo z.B. klüftige Gesteine vulkanischer Schlotfüllungen eine leitende Verbindung zur Oberfläche herstellen (s. Tafel X.,(1), gezeichnet nach CALAMAI et al. 1970, pl. 2 und 7).

Permeable Gesteine :		Mäßig, partiell und/oder lokal permeable Gesteinseinheiten :	
	q Quartäre Meeressande		mg,Pf Grauwackenserien
	cs,cm Jurakalke		o Ophiolitkomplex (Kreide)
	Cc kavernöse Kalke, Dolomite und Anhydrit (Trias)		N,N _s grobklastische Gesteine d. Neoautochthons, z.T. mit evaporit. Einschaltgg.
Impermeable Gesteine :			N Tone des Neoautochthons
	gp,ac geosynklinale Tongesteinsserien (Flysch u.ä.)		sp Scisti Policromi, Mergel
			v Verrucano - Phyllite

Quellennachweis für die Abbildungen :

- ① : gezeichnet unter Verwendung d. Carta Geol. d'Italia 1:100 000, Blatt 129 und einer Skizze von BALDI & FERRARA 1973.
- ② : gez. u. Verw. der Carta Geol. della Toscana Meridionale 1:200 000 der AUTORI VARI 1971 und einer Skizze von FRANCALANCI 1959.
- ③ : gez. u. Verw. der Carta Geol. d'Italia 1:100 000, Blatt 135
- ④ : nach PANICHI et al. 1974, mit eigenen Zusätzen
- ⑤ : gez. u. Verw. der Carta Geol. della Tosc. Merid. 1:200 000 der AUTORI VARI 1971

Die STIFF-Diagramme, jeweils links beigelegt, wurden aus den Analysendaten der folgenden Autoren berechnet :

Für Nr. ①, ②, ③: AUTORI VARI 1971

④ : PANICHI et al. 1974

⑤ : offizielles Informationsmaterial d. Bäderverwaltung von Montepulciano

Quellennachweis und Zeichenerklärung für Fig. 5.

Den Boden dieses unteren Grundwasserstockwerkes bilden die Phyllite des Verrucano oder des Präverrucano. An einzelnen Stellen liefern aber auch noch große karbonatische Linsen im Präverrucano oder Quarzitsandstein - Körper des unteren Verrucano einen Beitrag zur tiefen Wasserzirkulation (CATALDI, ROSSI, SQUARCI, STEFANI & TAFFI 1970).

1.5.2.2. Hydrochemische Grund-Tendenzen

Die Fig. 5. illustriert den folgenden Abschnitt, und zwar anhand von typischen Beispielen (1), (2) und (5) und von Sonderfällen (3) und (4), um einen Eindruck von der Bandbreite der Erscheinungen zu vermitteln.

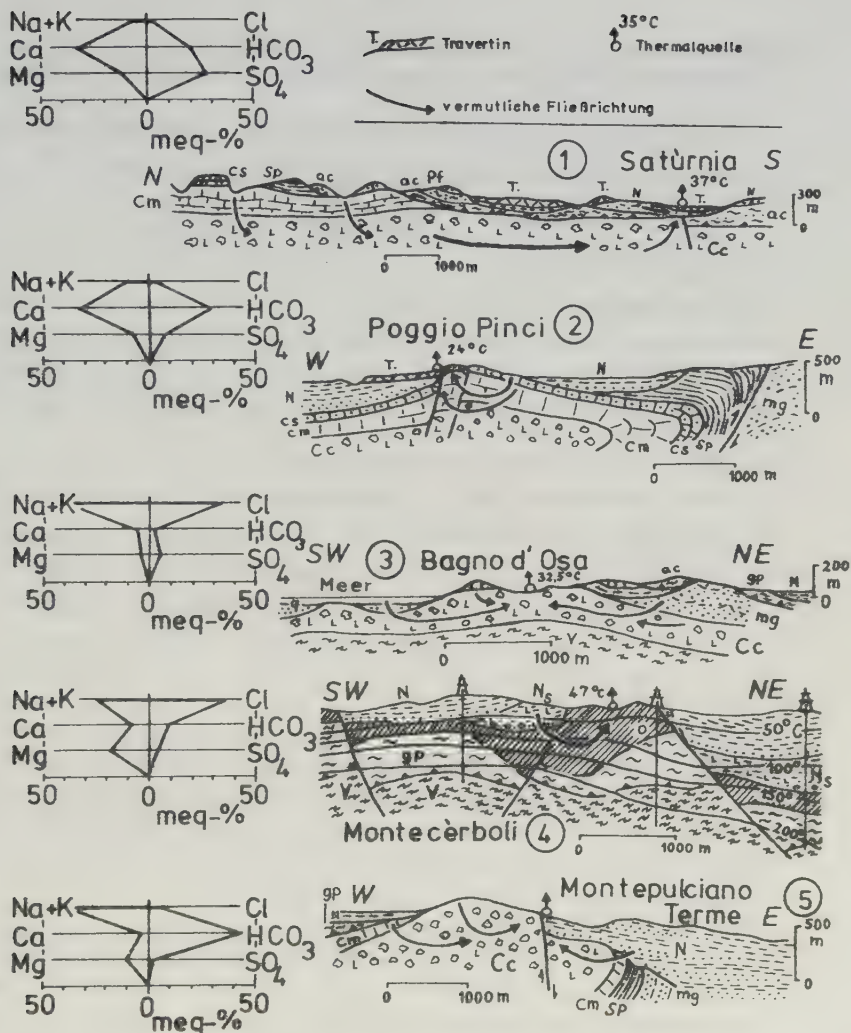


Fig. 5.

Verschiedene Beispiele für Wasserkreisläufe und deren charakteristische Gehalte an Hauptkat- und -anionen (gezeichnet unter Verwendung der Geol. Karte v. Italien 1 : 100 000 und Skizzen v. BALDI & FERRARA 1973). -

Examples of the various types of groundwater circulation and their characteristic chemical patterns. - Esempi dei vari tipi di circolazione delle acque sotterranee e le loro composizioni chimiche.

Quellennachweis und Zeichenerklärung s. gegenüberliegende Seite !

Die Grundwässer des oberen Stockwerkes zeichnen sich aus durch :

- mäßige Temperaturen zwischen dem Jahresmittel an der Oberfläche (13°C) und 30 (bis max. 40°C),
- geringe bis mäßige Salinitäten ($200 - 1\,200\text{ ppm}$),
- eine Vormacht von HCO_3 über SO_4 und Cl bei den Anionen,
- geringe Mg-Gehalte.

Die Konzentrationen an Na^+ , K^+ und Ca^{++} richten sich nach dem vorwiegend durchflossenen Gesteinssubstrat : Grauwacken-Sandsteine bedingen relativ höhere Na-Gehalte, während erhöhte K-Werte auf trachytischen oder phonolithischen Vulkaniten beruhen, eine Ca-Obermacht dagegen auf Kalken.

Die Wässer der flacheren Zirkulation können in Sonderfällen höhere Salinitäten erreichen ($4\,500 - 11\,000\text{ ppm}$), wenn sich Zumischungen aus neoautochthonen Serien einstellen. Dabei machen Na^+ und Cl^- den Hauptanteil der gelösten Stoffe aus (s. Tab. 24., 3. Kolonne).

Die Abbildungen (4) und (5) der Fig. 5. verdeutlichen die Vorgänge in flacheren Kreisläufen : Die Quelle von Montecèrboli ist ein Beispiel für Wässer des oberen Stockwerkes mit einem mäßigen Gesamt-Salzgehalt (ca. $0,36\text{ gr/l}$ ¹⁾), jedoch kompliziert durch die Zufuhr von NaCl aus miozänen Evaporitlinsen, sowie von Mg-Ionen aus dem klüftigen Serpentin.

Das Wasser von Montepulciano Terme ist ein Beispiel für gemischte Wässer aus dem tieferen Stockwerk (hier : Calcare Cavernoso) und aus den weg-samen Horizonten des Neoautochthons. Daraus erklären sich :

1. der hohe Gesamt-Salzgehalt von ca. 11 gr/l und
2. die Vormacht von Na bei den Kationen und HCO_3 bei den Anionen (s. Fig. 5., (5)).

Unter entsprechenden strukturellen Voraussetzungen trifft man Wässer einer Übergangsreihe von den soeben erwähnten, aus einer flacheren Zirkulation stammenden, zu solchen an, die in größeren Tiefen eine längere Zeit mit den mesozoischen Karbonatgesteinen in Wechselwirkung gestanden haben. Solche Wässer sind daher aufgeheizt und treten (bei mittleren Salinitäten um $5\,000\text{ ppm}$) mit einer vorwiegend aus Ca und HCO_3 bestehenden Lösungsfracht aus. Ein Beispiel hierfür ist die Quelle von

¹⁾ berechnet nach den Analysewerten von PANICHI et al. 1974.

Poggio Pinci (Fig. 5. (2)), einer aus einer ganzen Reihe ähnlicher Wasser-austritte am E-Rande des Arbia-Bruchgrabens (s. Tab. 24., 4. Kolumne).

Die Wässer dieser Gruppe zeichnen sich auch durch Armut an Mg, Na und K, sowie Cl und SiO₂ aus. Kieselsäure steht ihnen häufig auf ihrem Wege auch kaum zur Verfügung. Sie tritt nur in anderen Situationen auf: entweder bei einer flachen Zirkulation durch (mineralogisch instabile) vulkanogene Gesteine (dann in Verbindung mit Na, K und mäßigen Temperaturen), oder nach einem Kreislauf auch durch das quarzitführende "Grundgebirge" aus Verrucano und Präverrucano unter hohen Temperaturen.

Allen bisher genannten Wässern stehen diejenigen des tieferen Grundwasserstockwerkes gegenüber, die oft Wege von Zehnern von km zurücklegen, während eines über 10 Jahre langen Aufenthaltes in der Tiefe (FANCELLI & NUTI 1974; PANICHI et al. 1974). Solche Wässer zeichnen sich aus durch:

1. mittlere und höhere Salzgehalte von 2 000 bis 4 000 ppm und darüber,
2. ein Überwiegen von Ca + Mg bei den Kationen und SO₄ bei den Anionen, wobei
3. sich das Verhältnis Ca:Mg von ca. 4 : 1 (in oberflächennahen Wässern) auf 2 : 1 und noch weiter zugunsten des Mg verschiebt (s. Tab. 24., 2.Kol.).

Alle diese Tatbestände sprechen für eine zunehmende Einbeziehung der dolomitisch-anhydritischen Calcare Cavernoso-Serie in den Wasserkreislauf, je tiefer dieser hinabreicht. Die Quelle von Saturnia sei hierzu als Beispiel angeführt (s. Fig. 5., (1)).

Zum Abschluß der Kurzcharakteristiken der Wässer aller Stockwerke sollen noch einmal die des tiefsten Kreislaufes, also in den basalen Schichten permokarbonen und untertriassischen Alters, erwähnt werden, da über ihre Zusammensetzung aus Produktionsbohrungen der ENEL in den Gebieten von Larderello und Travale einiges bekannt ist. Erhöhte Na- (zugleich auch Cl-) Gehalte kennzeichnen diese Wässer, zusammen mit höheren Kieselsäure-Gehalten.

Die Bor-Gehalte der Wässer zeigen, zusammen mit Cl innerhalb eines hydrologischen Distriktes oft sprunghaft ansteigend, die Herkunft aus tieferen Kreisläufen mit schon beträchtlich erhöhten Temperaturen an (FANCELLI & NUTI 1975; BALDI et al. 1973). Sie gelten daher als Anzeiger für oberflächlich sonst gar nicht bemerkbare Gebiete mit geohydrothormaler Konvektion.

Alle genannten Wassertypen können noch beträchtlich abgewandelt werden durch:

- a) eine Zumischung von z.B. Meerwasser in Meeresnähe (s. Skizze und STIFF-Diagramm der Fig. 5., (3) u. Tab. 24., 6. Kolumne)
- b) Durchlauf durch Serpentin-Linsen (s. Skizze und STIFF-Diagramm der Fig. 5., (4))
- c) Durchlauf salinarer Schichten der neoautochthonen Serie (s. wiederum Fig. 5., (4) u. Tab. 24., 3. Kolumne)
- d) Oxidation von im Wasser enthaltenem H_2S , dadurch Ansäuerung in Oberflächennähe und "Bleichung" der Nebengesteine, d.h. eine Herauslösung von Fe und Al sowie die Umwandlung von Kalk in Gips (CATALDI et al. 1969).

Viele Wässer aus dem tiefen Stockwerk (z.B. auch die Quelle von Saturnia, Fig. 5., (1)) enthalten 10 bis 80 ppm und mehr H_2S , bzw. dessen Dissoziationsprodukte. Wegen der Löslichkeit von Schwermetallen wie Hg, Sb und As sind die H_2S -Gehalte auch für lagerstättengenetische Fragen interessant und wurden schon von DESSAU et al. 1972 berücksichtigt. Die von dieser Autorengruppe angegebenen δ - ^{34}S -Werte erlauben keine sichere Antwort auf die Frage nach der Herkunft des H_2S , da die stark streuenden Zahlenwerte mitten zwischen den für vulkanogen-juvenile und für triassische sedimentäre S-Anreicherungen bekannten Zahlen liegen.

Mit anderen Worten: Man kann nicht sagen, ob der Sulfidschwefel der Erzminerale identisch mit dem Schwefel ist, der im hydrothermalen Transportmedium den Erztransport durch Bildung von Komplexen ermöglicht haben kann.

Ein weiterer Aspekt - die mögliche Beteiligung von Bakterien an Umsatz von Schwefel und damit von Erzmatalen - wird im Anhang (A.4.) diskutiert.

1.5.2.3. Schlußfolgerungen aus den hydrochemischen Daten

Vorausgeschickt sei, daß der Abschnitt 1.5. durchaus nicht eine Identifizierung der Thermalwässer mit den erzbringenden Medien zum Ziel hat. Hiervor wird immer wieder mit guten Gründen gewarnt (z.B. DICKSON & TUNELL 1968, HOLLAND 1972).

So zeigen der vorangegangene Text und vor allem die dafür herangezogenen Zitate, daß 1. Mischungen von vadosen und juvenilen Wässern anzunehmen und

2. die Wechselwirkungen Wasser-Nebengestein sehr weitreichend sind.

Die Auswertung der hydrochemischen Daten soll vor allem Fehlschlüsse der eingangs angedeuteten Art verhindern, daneben aber diejenigen Argumente herausfiltern, die sich sinnvollerweise in der Diskussion um Entstehungsfragen anwenden lassen. Diese Auseinandersetzung bleibt dem Kapitel 4. vorbehalten, jedoch ist es nun an der Zeit, vor der Darstellung der weiteren Datenverarbeitung und vor der Beschreibung typischer Lagerstätten eine Zwischenbilanz zu ziehen.

Die an manchen Stellen in der Südtoskana angetroffenen geothermischen Gradienten machen Grundwässer auch bei nur wenigen Zehner m "tiefen" Kreisläufen zu Thermalwässern. Daher ist die Unterscheidung in Wasser unterschiedlicher Zirkulationstiefe sinnvoll, auch für praktische Zwecke der Prospektion. Man kann die Wässer des obereren Stockwerkes anhand mehrerer Merkmale identifizieren und für die weitere Betrachtung ausscheiden.

Wichtig dagegen sind die Produkte des tieferen Kreislaufes:

- Sauerstoff- und Wasserstoffisotope deuten auf einen langen Aufenthalt im Untergrund.
- Die Schwefelisotopenwerte lassen eine Beteiligung juveniler Wässer möglich erscheinen.
- Die H_2S - und die Na-Gehalte, besonders bei Produkten sehr tiefer Bohrungen, lassen die Anwendung des Modells von Komplexbildenden Na_2S -Lösungen (z.B. nach DICKSON 1966) sinnvoll erscheinen.
- Hohe Na-Cl-Gehalte, bei hoher Salinität, sprechen (ohne jedoch einen hinreichenden Beweis zu geben) für eine Beteiligung juveniler Lösungen an der Zusammensetzung der Hydrothermen.
- Bor und Chlor sind nicht nur ein Hinweis auf tiefen Kreislauf:
Beide Elemente können zum Transport von Hg und/oder Sb im höherthermalen Bereich beitragen (KRAUSKOPF 1951; DICKSON & RAAB 1965).
- Die Kieselsäure, die Antimonit als Paragenese-Teilnehmer begleitet, zeigt diejenigen Temperaturbereiche und pH-Werte an, die bei leistungsfähigen Transportmodellen zu fordern wären.

Die Daten der Thermomineralquellen lassen also vielerlei Rückschlüsse auf die in der Tiefe bestehenden Wasserkreisläufe und die Temperaturen darin zu. Auf diese Weise kann man erstens zur Bildung einer Hypothese über die Entstehung der Hg- und Sb-Lagerstätten beitragen und zweitens auch Voraus-sagen über noch nicht bekannte weitere Vorkommen machen, welche an Orten mit Anzeichen für entsprechende Wasserkreisläufe liegen könnten.

1.5.3. Die Gasmanifestationen

Außer den heißen Quellen sind im Arbeitsgebiet noch an etwa 80 Stellen natürliche Gasaustritte als auffällig anzusehen, oft in enger räumlicher Verknüpfung mit geothermisch anomalen Gebieten oder mit Hg- bzw. Sb-Lagerstätten.

Die "enge räumliche Verknüpfung" reicht bis zur Stilllegung von Gruben wegen tödlich gefährlicher Gasausbrüche (DESSAU & DE STEFANIS 1969).

Die Gas- und/oder Dampfexhalationen müssen hier aus zwei Gründen betrachtet werden:

- 1) Sie geben manchmal dort auf geothermisch anomale Verhältnisse einen Hinweis, wo aus physikalischen Lokalbedingungen heraus keine Thermalwässer an der Oberfläche austreten. Darin liegt auch ein praktischer Aspekt begründet: Gasexhalationen könnten bei der Exploration auf Hg und Sb helfen.
- 2) Gewisse Gasgemenge (H_2S , H_2 enthaltend, frei von O_2) können in signifikantem Umfang Hg transportieren, wie noch im Kapitel 4. näher dargelegt werden soll. Hieraus folgt dasselbe wie eben unter Punkt 1).

Die folgenden Angaben stützen sich außerdem auf: BURGASSI et al. 1969, CATALDI et al. 1969, BALDI et al. 1973, CATALDI & RENDINA 1973, sowie auf Aussagen von Bergleuten und eigene Messungen und Beobachtungen.

Die Tabellen 1., 4. und 23. geben Auskünfte über die Zusammensetzungen der austretenden Gasgemenge, welche "trocken", also nicht etwa nur als ausperlen-de Gasanteile einer vom Druck entlasteten Thermalquelle, der Erde entströmen, aber auch zusammen mit solchen Wässern, sowie mit den Wasserdämpfen der geothermischen Felder vorkommen.

Die Gase haben zumeist einen stark reduzierten Charakter, da neben CO_2 als dem Hauptgemengteil vor allem N_2 , CH_4 , H_2S und H_2 die Zusammensetzungen bestimmen, während O_2 nur selten auftritt, dann begleitet von einer Abnahme,

bzw. dem gänzlichen Verschwinden von CO_2 , H_2 , H_2S und CH_4 .

BALDI et al. 1973 und andere Autoren sehen in diesen O_2 -führenden Sonderfällen eine Vermischung von aufsteigenden Gasen (im reduzierten Zustand) und oxidierend wirkender Bodenluft.

Weitere Erscheinungen der Oxidation in Oberflächennähe konnte der Autor an aus Gruben austretenden Gasen beobachten:

Außer H_2S konnten mit DRAEGER-Meßröhrchen auch dessen Oxidationsprodukte SO_2 und SO_3 nachgewiesen werden. Viele Gasaustritte sind auch von elementarem Schwefel als einem weiteren Produkt der H_2S -Oxidation umgeben. In Grund- oder Regenwässern entstehen an solchen Gasaustrittsstellen unter Einwirkung oxidierender Bakterien (s. Abschnitt A.4. im Anhang) H_2SO_4 -Konzentrationen, die zu einem pH-Wert von 1,0 führen können. Die Folgen sind Ausbleichung (Lösung von Fe und Al) und Gipsbildungen in den dort anstehenden Gesteinen, sowie Fe-Hydroxid-Krusten in gewisser Entfernung.

Also kann man auch inaktiv gewordene Gas-Austrittsstellen noch erkennen und nicht nur zur statistischen Datenaufarbeitung (wie im Kapitel 3.), sondern auch in der Exploration als Indikator ehemals geothermisch anomaler Stellen verwenden.

1.6. Die geothermischen Anomalien

Die südliche Toskana war der Schauplatz der ersten Nutzung geothermischen Dampfes zur kommerziellen Stromerzeugung in der Welt. Seit dem Anfang dieses Jahrhunderts hat man diesen Produktionszweig auf mehrere Gebiete (s. Tafel VIII.) ausgedehnt und erzeugt nun viele hundert Megawatt. Diese Energie wird durch das Austreten von mehreren tausend t Dampf pro Stunde erzeugt, wobei es sich nur um einen Bruchteil der insgesamt zirkulierenden Wasser- und Dampfmassen handeln kann.

Damit stehen Mengen zur Verfügung, deren Größenordnung mit den Forderungen vereinbar ist, die man an jedes Modell einer Lagerstättenbildung stellen muß (s. Tab. 9.). Diese Frage wird im Kapitel 4. noch näher behandelt.

Ein Vergleich der Tafeln VI. und VIII. läßt den räumlichen Zusammenhang zwischen einigen geothermischen Anomalien, den Hg- und Sb-Lagerstätten und dem jungen Magmatismus erkennen.

Parameter	Bohrung Poggio Nibbio 2 (BURGASSI et al. 1969)		Bohrung Carboli A (CATALDI et al. 1969)		
<u>Wasser</u>					
Sperrdruck	19,2 at		22,5 at		
Temperatur	132 °C		176 °C		
Na ⁺	147,8 ppm	17,85 meq-%	24,04 meq-%		
K ⁺	8,7 "				
Ca ⁺⁺	31,2 "			2,09 "	15,25 "
Mg ⁺⁺	16,5 "			1,82 "	3,00 "
Fe und Al	Spuren		0,00 "		
Cl ⁻	64,8 "	4,90 "	8,80 "		
SO ₄ ⁻⁻	378,0 "	10,56 "	20,96 "		
HCO ₃ ⁻	708,3 "	31,17 "	10,78 "		
BO ₂	n.d.		9,46 "		
NH ₄ ⁺	212,0 "	31,61 "	7,69 "		
CO ₂ tot.	1290,0 "				
CO ₂ frei	779,6 "				
SiO ₂	175,2 "				
H ₂ S	Spuren				
pH	7,55				
<u>Anteil inkondensabler Gase :</u>					
	90 - 95 % Vol		1 % Vol		
<u>Zusammensetzung :</u>					
CO ₂	93,12 % Vol		92,70 % Vol		
H ₂ S	0,34 "		2,25 "		
H ₂	0,54 "		3,04 "		
N ₂	1,10 "		0,44 "		
CH ₄	3,23 "		1,57 "		

Tabelle 1.

Physikochemische Daten aus zwei geothermischen Versuchsbohrungen -
 Physical and chemical data from two geothermal test wells - Dati
 fisico-chimici dei prodotti derivati da due pozzi geotermici.

Die folgende kurze Darstellung der geothermischen Aktivität soll deren Beitrag zum Verständnis der hier zu untersuchenden Lagerstättenprovinz deutlich machen, während eine ausführlichere Untersuchung dem Kapitel 4. vorbehalten bleibt.

Die Tafel VIII. zeigt den nördlichen Abschnitt einer in NW-Richtung der italienischen Küste von Neapel bis zum Arno (ca. 420 km) folgenden Kette von Gebieten mit anomal hohen geothermischen Gradienten.

Aufgrund der Erfahrungen mit geothermischen Prospektions- und Produktionsbohrungen in den Gebieten von Larderello und Travale haben BURGASSI et al. 1965 durch Extrapolationen sehr weite Räume mit möglicherweise anomalen Gradienten aufgezeichnet (zur Gesamtausdehnung hiernach s. Tafel VIII!).

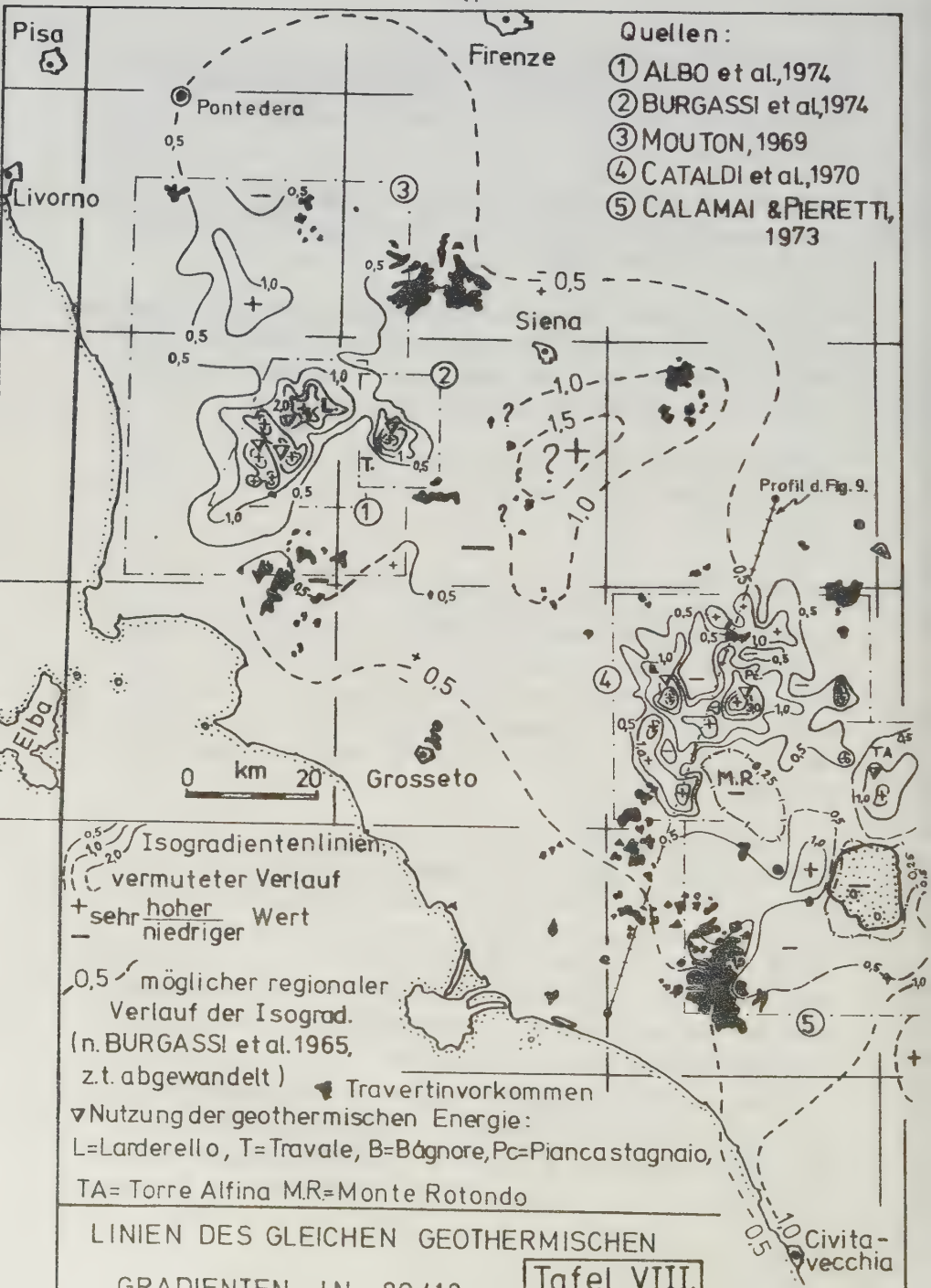
Inzwischen kennt man nach intensiven Prospektionsarbeiten innerhalb der großen angenommenen regionalen Anomalien stattdessen zahlreiche voneinander getrennte Felder.

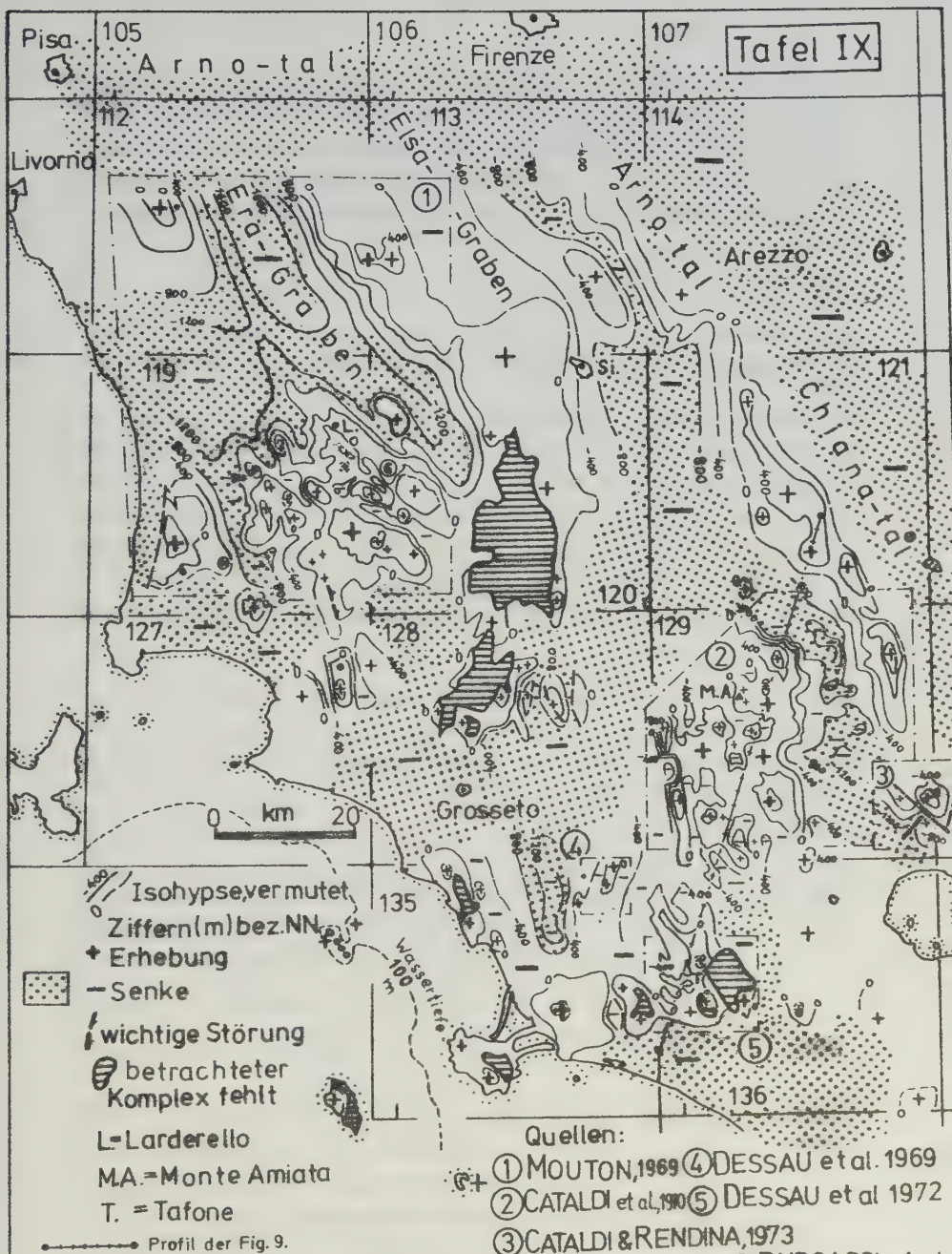
1.6.1. Der Wärmetransport in den Geothermalfeldern

Zur Klärung der in den "Geothermalfeldern" ablaufenden Vorgänge dienen gründliche geologische Studien (z.B.: CATALDI et al. 1963; CALAMAI et al. 1970). Daraus entstand das Modell des Wärmetransportes, dessen folgende Darstellung sich auch auf die Angaben bei FERRARA et al. 1963, FACCA & TONANI 1964, CATALDI 1967, FACCA 1969, MOUTON 1969, MARINELLI 1969 und ALBO et al. 1974 stützt.

Kontaktmetamorphe Höfe oder junge intermediäre bis saure Vulkanite (z.B. des Monte Amiata) deuten auf tiefer liegende plutonische Körper mit noch erhaltener Restwärme hin. Diese kann in wasserundurchlässigen Nebengesteinen nur durch Wärmeleitung abtransportiert werden, dagegen in porösen Partien auch durch Ströme von heißen Wässern oder Gasen. Die hohe sekundäre Lösungs- und Kluftporosität des Calcare Cavernoso bewirkt an einigen Orten das Überwiegen des Wärmetransportes durch strömende Medien über den weit weniger effektiven Transport infolge einfacher Wärmeleitung.

Je nach der örtlichen geologischen Situation kann der permeable Komplex um die Massenkalken, Kieselknollenkalken und Kieselschiefer des Jura, gelegentlich auch um die diskordant auflagernden Macigno-Sandsteine erweitert sein, welche alle die Bedingung sekundärer Porosität zu erfüllen vermögen.





ISOHYPSEN DER OBERKANTE DES KOMPLEXES
MIT HOHEM GEOELEKTRISCHEM WIDERSTAND

Carta Geol. Italia
1:100 000, Blatt nr. s.c.

Sind die durchströmten Gesteinsstapel nicht nach oben verschlossen, so treten heiße Quellen, Gase und Dämpfe aus. Eine ausreichende Überdeckung durch undurchlässige Gesteine führt zur Bildung von Konvektionssystemen aus aufgeheizten Wässern. Diese befördern die Wärme im Kreislauf bis unter das Dach des Zirkulationsraumes, von wo aus wieder die Wärmeleitung den Transport übernimmt.

Neben den abdeckenden Gesteinen hält auch eine Selbstversiegelung der Geothermalfelder durch CaCO_3 -, SiO_2 -Sinter oder durch die Kaolinisierung der Nebengesteine die Konvektionszellen dicht (MARINELLI 1969; FACCA 1969).

Die heißen Wässer von den aufsteigenden Ästen der Konvektionssysteme und die aufsteigenden Gas-Wasserdampf-Gemenge streben stets die höchsten Punkte der Grenzfläche zwischen dem Zirkulationsraum und dem stauenden Dach an. Es ist dabei ziemlich gleichgültig, ob Antiklinalen der gefalteten autochthonen Serie oder durch die vertikale Bruchtektonik gebildete Horste für eine Hochstruktur dieser Grenzfläche sorgen. Die Skizzen (3a) und (4) der Tafel X. verdeutlichen diese Verknüpfung geothermaler Aktivität mit Hochstrukturen.

Einer in einem verschlossenen Geothermalsystem niedergebrachten Bohrung entströmen z.B. 50 - 200 t/h Gase und überhitzter Wasserdampf von 180 - 220°C unter Drucken von 10 - 30 atm. und liefern 5 000 - 25 000 kW/h. Diese Wassermengen können nicht rein juvenil sein:

Tafel VIII: Contour map of the geothermal gradient with occurrences of hot spring travertines (Note the negative correlation between high gradients and location of travertines !). -
Gradienti geotermici e depositi dei travertini (E notevole la correlazione negativa tra il gradiente alto e le ubicazioni dei travertini.)

Tafel IX: Contour lines indicating the position of the interface of Mesozoic carbonate rocks (main host of hydrothermal convection systems)/ argillaceous cover of shales and flysch formations.-
Posizione del tetto delle formazioni carbonatiche del Mesozoico, in cui si trovano i sistemi di circolazione idrotermale.

- 1) 1 km³ Granitmagma mit 5 % nicht in Minerale einbaubarem Wasser liefert ca. $1,3 \times 10^8$ t H₂O, die bei einem Durchsatz von 200 t/h in rd. 70 Jahren verbraucht sein müßten. Indessen wird bei Larderello seit über 70 Jahren Dampf gefördert, seit Jahrzehnten aus vielen Dutzenden von Bohrungen mit einer Leistung von über 200 Megawatt, ohne daß ein Nachlassen der Produktion zu beobachten wäre.
- 2) Isotopenmessungen deuten außerdem auf vadose Herkunft der Wässer hin (PANICHI et al. 1974):
 - a) Das Verhältnis ²D/¹H ist in den Thermalwässern gleich dem meteorischer Wässer. Der Tritiumgehalt beträgt auch bei Produkten aus mehrere hundert m tiefen Bohrungen noch 50 TU (internat. Tritium-Einheit), zeigt also ein Alter von wenigen Jahren an.
 - b) Wässer des oberen Grundwasserstockwerkes haben - selbst als sehr heiße Quellwässer - mit $\delta^{18}\text{O}$ von -6,6 bis -7,7 ‰ Werte wie die örtlichen Niederschläge. Je nach Entfernung vom Absorptionsgebiet zeigen dagegen die Wässer aus Tiefbohrungen, die im tiefen Zirkulationsraum mit seinen mesozoischen Gesteinen stehen, mit zunehmender Wanderungsweiteder Wässer eine Erhöhung des ¹⁸O-Gehaltes. Diese ist auf Austausch mit Karbonatmineralen der Nebengesteine zurückzuführen.
- 3) Durch die Dampfproduktion gesunkene Karstwasserspiegel sind die Ursache für versiegte Thermomineralquellen, die auf den älteren geologischen Karten verzeichnet wurden und heute nach eigenen Beobachtungen nicht mehr zu finden sind.

Seitens der ENEL wird (AUTORI VARI 1971) die Energieproduktion nach hydrogeologischen Bilanzen ausgelegt, ohne die eine Übernutzung drohen würde. Die Notwendigkeit dieser Verfahrensweise liefert einen weiteren Hinweis auf das Überwiegen vadoser Wässer in den Hydrothermen.

1.6.2. Zur chemischen Zusammensetzung der "endogenen Fluide" ¹⁾

Der chemischen Zusammensetzung der hydrothermalen Lösungen im wärmeaustauschenden tiefen Grundwasserstockwerk dürften diejenigen Werte am nächsten

¹⁾ Dieser Ausdruck dürfte wohl mehr die Herkunft der Wärme bezeichnen und wird jedenfalls bei der ENEL nicht als Hinweis auf die vermutete Herkunft der Wässer verwendet.

kommen, die an den zuerst austretenden Thermalwässern aus frisch niedergebrachten Bohrungen beobachtet wurden. Die Tab. 1. zeigt die einzigen veröffentlichten Werte dieser Art, wobei die für die Bohrung "Poggio Nibbio 2" angegebenen Zahlen umgerechnet werden mußten, um sie den nur in meq-% mitgeteilten Ergebnissen der Bohrung "Carboli A" gegenüberstellen zu können.

Diese aus Gasen und Wasser bestehenden Mischprodukte stammen beide aus Bohrungen, die den Calcare Cavernoso angefahren haben. Gegenüber natürlichen Wasseraustritten aus diesem Grundwasserstockwerk fallen vor allem der erhöhte Alkaligehalt ($\Sigma_{\text{Alk.}} / \Sigma_{\text{Erdalk.}}$) und der beträchtliche Cl-Anteil ($\text{Cl}/\text{SO}_4 = 1/2$) auf, während das Ca/Mg-Verhältnis mit ca. 2:1 dem der entsprechenden natürlichen Quellen nahekammt (z.B. der Quellen von Bagni Vignoni oder San Filippo Bagni; s. diese und andere Analysen bei AUTORI VARI 1971 und FRANCALANCI 1959, angeführt im Anhang).

Die in der Tab. 1. aufgeführten Wässer sind einander kaum vergleichbar und zeigen die Schwankungsbreite von Zusammensetzungen bei Herkunft aus dem gleichen Horizont an. Die Gegenüberstellung soll auch nicht der Behauptung von Gemeinsamkeiten dienen, sondern nur gewisse Eigenschaften herausstellen, die eine Abgrenzung dieser Wässer gegenüber denen der kühleren und flacheren Kreisläufe ermöglichen. Die Verschiedenheit der Wässer in der Tab. 1. könnte in der unterschiedlichen Situation der beiden thermalen Manifestationen zu finden sein. Nach Angaben und Skizzen bei CATALDI et al. 1969 liegt in Carboli ein kürzerer Weg vom Absorptionsgebiet zum Dampfaustritt vor. Hingegen handelt es sich bei der Dampfquelle von Poggio Nibbio um ein noch allseits von mächtigem Deckgebirge verschlossenes System und bei dem Wasser um "mitgerissenes" Kluftwasser ("eau d'entraînement", BURGASSI et al. 1969) aus dem Grenzbereich Calcare Cavernoso / Deckgebirge, das nicht aus einem kurzen Kreislauf stammen kann.¹⁾

Im Kapitel 4. werden die hier angeführten Analysen noch einmal zur Diskussion über die möglichen Erztransport-Medien herangezogen, gewissermaßen als hypothetisches Bindeglied zwischen den geothermisch anomalen Gebieten und den in ihnen auftretenden Lagerstätten.

¹⁾ Zur strukturellen Situation der Lokalität Poggio Nibbio s. Tafel X. (3a), gezeichnet nach u.a. BURGASSI et al. 1969 und CALAMAI et al. 1970.

1.6.3. Verknüpfung von Lagerstättenstandorten und geothermischen Anomalien

In der Südtoskana gelten alle Werte des geothermischen Gradienten $\geq 0,5^\circ\text{C}/10\text{ m}$ als eindeutig anomal. Von allen 79 bekannten Hg- und Sb-Vorkommen liegen 44 in Gebieten mit anomalen geothermischen Gradienten, von 47 Lagerstätten in der Umgebung des Monte Amiata nehmen 22 eine derartige Position ein: ein deutlicher Hinweis auf eine mögliche Verknüpfung von Lagerstätten-Standorten und geothermisch aktiven Gebieten, wobei vor allem die Hg-Vorkommen an besonders h o h e geothermische Gradientenwerte gebunden sind (vgl. Tafeln VI. und VIII.).

Genauere Aussagen über den Beitrag des hiermit angedeuteten Zusammenhanges für die Beschreibung der Lagerstättenprovinz bleiben späteren Kapiteln vorbehalten (Kap. 3. und 4.). Die Verknüpfung von Lagerstätten und Geothermalfeldern ist nach den aktuellen Daten nur in gut 50% aller Fälle zu beobachten und verdient dennoch bei der multivariaten Betrachtungsweise eine Berücksichtigung:

Die aktuelle geothermische Karte der Südtoskana ist eine "Momentaufnahme" von den im geologischen Sinne kurzlebigen geothermischen Anomalien. Von erloschenen Konvektionssystemen bleiben noch Spuren übrig, z.B. in Form von verkieselten Kalksteinen oder von ausgedehnten Travertinterrassen, an denen heute gar keine oder minimal schüttende Quellen austreten.

Als Beispiel hierfür kommen die Travertinfelder NW und SE von Siena und von Grosseto (s. Tafel VIII.) anführen. Dort sind jeweils die permeablen Körper aus mesozoischen Gesteinen nur (noch) sehr mangelhaft von impermeablen Dachgesteinen versiegelt, so daß die hydrothermale Konvektion durch Sieden unterbrochen worden ist, und zudem k a l t e Oberflächenwässer die Isothermen-Flächen herabdrücken konnten.

Die Figg.6. (c) und (d) illustrieren diesen Zusammenhang, den die Meßwerte von CATALDI et al. 1970 unübersehbar machen, und den eine Auswertung der Daten von CALAMAI et al. 1970 für das Gebiet des Monte Rotondo ebenfalls belegt. Im Anhang (A.1.3.) steht eine Abschätzung, welche den minimalen geothermischen Gradienten erklären soll (s. auch Tafel VIII.).

Erläuterungen zur Fig. 6. :

- a) Profildarstellung der geoelektrisch differenzierbaren Gesteinskörper, mit einem Beispiel für eine "Hochstruktur" an der Oberkante des Komplexes mit hohem elektr. Widerstand ("resistive substratum ") - This cross section - constructed from geoelectrical data - shows an example of a structural high at the surface of the so-called "resistive substratum" - Esempio di un "alto strutturale" della superficie del complesso ad alta resistenza geoelettrica.
- b) Situation der Hg-Vorkommen von Selvena und Cornacchino ex Miniera an den Flanken der Hochstruktur - Situation of two Hg-deposits on the slopes of the structural high - Situazione strutturale dei giacimenti di Hg sui fianchi dell'alto strutturale.
- c) Geologisches Profil mit Hg-Vorkommen an Flanken von oder über Hochstrukturen und mit Konstruktion der aktuellen Isothermenlinien aufgrund von Gradientenmessungen der ENEL - Geological situation of three Hg-deposits above structural highs and the distribution of modern underground temperatures as constructed from geothermal gradient data published by ENEL - Situazione strutturale di tre giacimenti di Hg e la distribuzione delle temperature sotterranee, calcolate in base alla pubblicazione dell' ENEL.
- d) Temperaturverteilung in einem nicht mehr intakten geothermisch aktiven System - Distribution of temperatures in an unsealed geothermal field - Distribuzione delle temperature in un' anomalia geotermica parzialmente scoperta dall' erosione.
- e) Graphische Darstellung des Zusammenhanges zwischen dem geothermischen Gradienten (in $^{\circ}\text{C}/10\text{m}$) und der Distanz des jeweiligen Meßpunktes zum nächstgelegenen Ausstrichgebiet der autochthonen Trias- und Juragesteine, d.h. den Gebieten, wo Grundwasser in den tiefreichenden Kreislauf absorbiert wird. Die Meßpunkte repräsentieren die Orte der 78 Hg- u. Sb-Lagerstätten. - Graphical presentation of the interrelation of the two variables geothermal gradient ($^{\circ}\text{C}/10\text{m}$) and the distance between the point of observation and the nearest outcrop area of autochthonous rocks i.e. those areas where groundwater may be absorbed into the deepest type of circulation. The dots represent the data of the sites of 78 Hg- and Sb-deposits in S.Tuscany. - Rapporto tra le due variabili : "gradiente geotermico" ($^{\circ}\text{C}/10\text{m}$) e "distanza del punto di osservazione dalla prossima zona di affioramento della Serie Toscana Inferiore " (cioè del Calcare Cavernoso fino ai radiolariti del Giurassico, dove viene assorbita l' acqua nella circolazione molto profonda). Il diagramma dimostra le osservazioni fatte ai luoghi dei 78 giacimenti di Hg e Sb conosciuti nella Toscana meridionale.

Quellennachweis für Fig. 6. :

- a), b) und c) : CALAMAI et al. 1970, plates 1 - 6 (ENEL)
ROSENLECHER 1894
- d) : Nach den Figg. 3., 5., 13/1 von CATALDI, ROSSI, SQUARCI, STEFANI & TAFFI 1970, zusammengefaßt u. etwas verändert
- e) : gezeichnet aufgrund von Werten bei CALAMAI et al. 1970

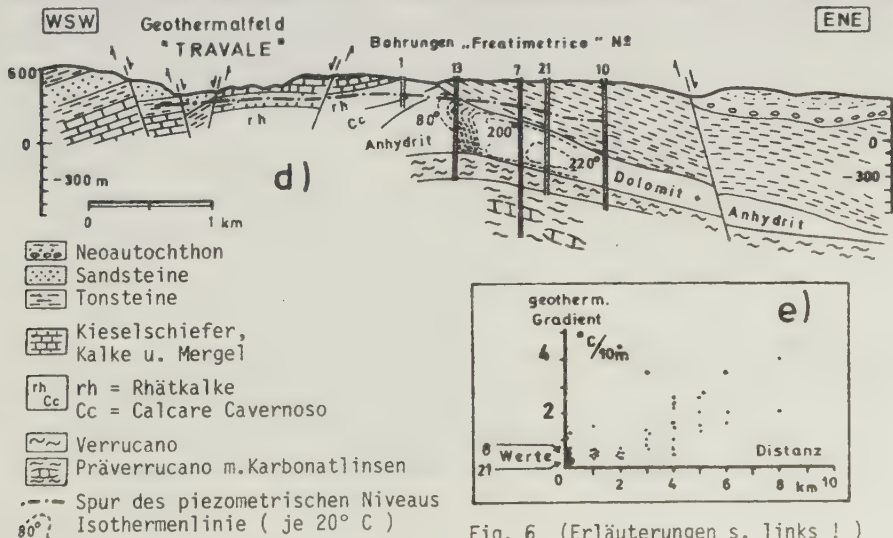
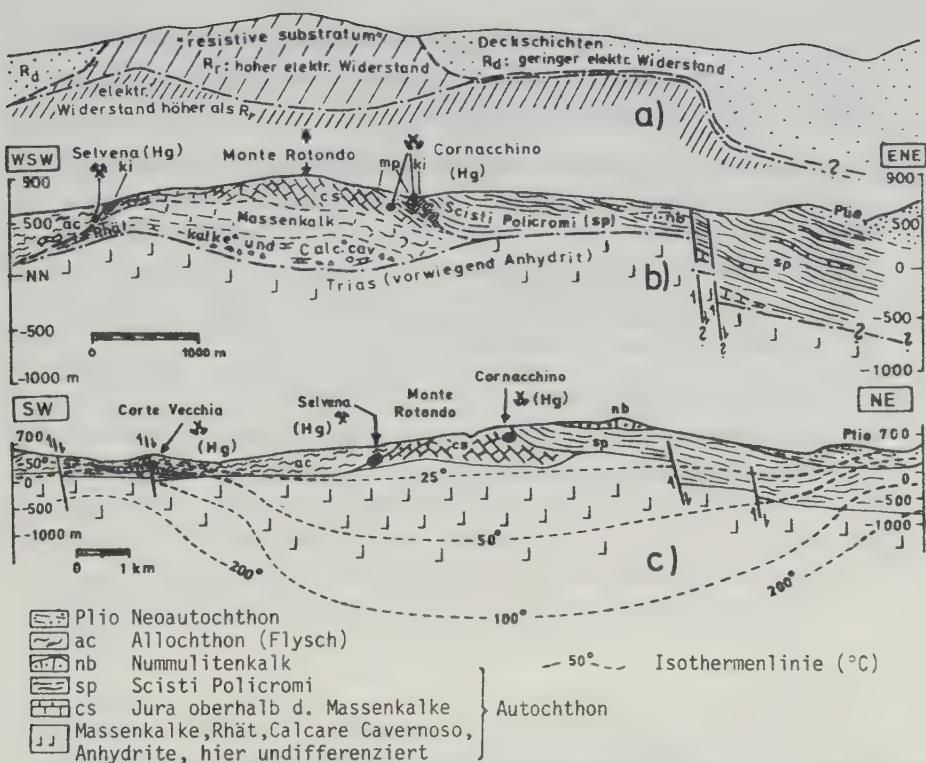


Fig. 6. (Erläuterungen s. links !)

Auch die Skizze (e) der Fig. 6. zeigt, daß hohe geothermische Gradienten regelmäßig nicht in nächster Nähe von größeren Aufschlußgebieten der permeablen mesozoischen Gesteine anzutreffen sind.

Obwohl nur gut die Hälfte aller Hg- und Sb-Lagerstätten in Gebieten mit anomal hohen geothermischen Gradienten liegen, läßt sich eine strikte Verknüpfung dieser beiden Phänomene dennoch belegen, wenn man auch die Spuren bereits abgeklungener Wärmeflußanomalien mitbetrachtet. Als Beispiel lassen sich bei einem Vergleich der Tafeln VI. und VIII. anführen:

- Iano am E-Rande des Kartenblattes 112
- Die Hg- Sb - Vorkommen in der NE-Ecke des Blattes 135
- Der Lagerstätten-Distrikt Tafone-Graben mit einer schwächeren geothermischen Anomalie von 0,5 - 1°C/10 m.

2. Beschreibung der Hg- und Sb-Lagerstätten

In der Südtoskana sind zur Zeit knapp 80 Hg- oder Sb-Vererzungen bekannt, von denen einige auch wirtschaftlich bedeutende Größenordnungen erreichen¹⁾:

- Bis zur derzeitigen Suspension des Abbaues wegen der Absatzschwierigkeiten haben die Erzkörper rund um den Monte Amiata Italien zum zweitgrößten Hg-Produzenten der Welt gemacht.
- Die Sb-Reserven des Tafone-Gebietes decken seit einigen Jahren den nationalen Bedarf und könnten dies auch noch für etwa weitere zwei Dekaden tun.

Das folgende Kapitel informiert über den metallogenetischen Rahmen und die Zusammensetzung dieser Lagerstätten, die Geometrie und Ausbildung der Erzkörper, die Wechselwirkungen zwischen Vererzungen und Nebengesteinen, über die strukturell kontrollierenden Parameter und über erfolgversprechende Verfahren zur Exploration auf weitere mögliche Erzkörper. Die Fülle der zu diesen Gegenständen verfügbaren Informationen zwingt zu einer Auswahl, welche durch die im Anhang (A.2.) enthaltenen Angaben ergänzt werden kann. Dort stehen deshalb auch die Beschreibungen von etlichen weiteren Erzvorkommen.

2.1. Metallogenetischer Überblick über die Südtoskana

Die Südtoskana beherbergt Metall-Lagerstätten zweier Gruppen:

- 1) Synsedimentäre, submarine-exhalative Fe-Cu-Kies- und synsedimentäre Mn- Lagerstätten, gebunden an die Ophiolithserien, bzw. an die darüber liegenden Kieselsteine der ligurischen Decke, also an Gesteine des frühen geosynklinalen Stadiums. Diese Vorkommen sollen hier nicht weiter berücksichtigt werden, obwohl die Rolle jüngerer Mobilisationsprozesse für die endgültige Ausbildung der Erze einer eingehenden Betrachtung wert wäre.
- 2) Eine um intermediäre bis saure Plutone herum zonar angeordnete Gesellschaft des postorogenen Stadiums umfaßt:
 - a) kontaktmetamorph überprägte Magnetit- und Pyrit-Hämatit- (+Magnetit)- Lagerstätten (BODECHTEL 1965)
 - b) hydrothermal mobilisierte Cu-Fe-Pb-Zn-(Ag)-Sulfidvorkommen (im folgenden als "Mischsulfidlagerstätten", zur Übersetzung des italienischen Begriffs "solfuri misti", bezeichnet)

1) Weitere Angaben hierzu im Anhang!

c) Pb-Zn-Lagerstätten

d) Quarzgänge mit wechselnden Schwermetallsulfid-Beimengungen

e) Zinnerlagerstätten

f) Antimonitlagerstätten

g) Baryt- und Flußspatgänge, teils in Verknüpfung mit Antimonitvorkommen, teils in deren Nachbarschaft.

Die Tafel VI. gibt einen Überblick über die Anordnung der Plutonite, zugehörigen Vulkanite und der Lagerstätten der 2. Gruppe. Dieses räumliche Verteilungsmuster regt zur folgenden Arbeitshypothese an, welche dem Verständnis der Verteilung auch der Hg- und Sb-Lagerstätten dient.

Hypothese: Im innersten kontaktmetamorphen Hof der Plutonite findet man die nach BODECHTEL 1965 schichtgebundenen Kies- Lagerstätten als stark überprägt (Magnetit- oder Pyrit-Hämatit-(+Magnetit)-Lagerstätten) oder sogar mobilisiert als massive Kieslager vor (AUTORI VARI 1971 über die Grube von Gavorrano).

Diesen Fe-Vorkommen folgt nach oben oder außen (d.h. von den zentral gelegenen Plutonen weiter entfernt) ein Saum von Mischsulfidlagerstätten (oben unter 2b)), gebunden an Quarzgänge, die aber nur im Hangenden des selben stratigraphischen Horizontes vererzt sind, in dem man die unmobilisierten Kieslager findet. Sie sind die Ursache des Namens "Colline Metallifere" für das Bergland um Massa Maritima.

Die Pb-Zn-Lagerstätten und die nur schwach erzführenden Quarzgänge leiten über zu den tiefthermalen Antimonitvorkommen. Auch die Zinnerlagerstätten findet man nur außerhalb der in der Tafel VI. im Sinne dieser Arbeitshypothese angedeuteten Zonen höherthermaler Lagerstätten. Hieraus soll erkennbar werden, daß die Arbeitshypothese dieser Dissertation eine gemeinsame Lage der Hg- und der Sb-Vorkommen in den Außenzonen der gesamten eben skizzierten zonierten Lagerstätten-gesellschaft in Betracht zieht.

Gegenwärtig stehen Pyrit-Hämatit-Vorkommen, massive und schichtgebundene Kies- und Mischsulfidlagerstätten sowie Antimoniterzkörper im Abbau. Eine Reihe von Zinnergruben ist wegen Absatzschwierigkeiten vorübergehend geschlossen.

2.2. Die Hg- und Sb-Lagerstätten

2.2.1. Minerale und Erzausbildung der Hg- und Sb-Lagerstätten

Die Hg- und Sb-Lagerstätten der Südtoskana kann man zusammenfassend als Imprägnations- und Verdrängungs-Vererzungen charakterisieren, die von ebenfalls erzführenden Spalten und Gängen her in bestimmte Nebengesteine ausstrahlen.

Die folgende Schilderung beruht auf den Darstellungen von DESSAU & DE STEFANIS 1969, AUTORI VARI 1971 und DESSAU et al. 1972 und auf eigenen Beobachtungen unter Tage, an Haldenmaterial und an mir von Herrn Dipl. Min. H. P. SCHECHTL freundlicherweise zugänglich gemachten Anschliffen.

Demnach haben die Hg- und Sb-Lagerstätten den weiter unten folgenden Mineralbestand, jeweils in der Reihenfolge der abnehmenden Häufigkeit des Auftretens innerhalb der Lagerstättenpopulation oder der Anteile innerhalb einer Vererzung aufgeführt. Außer dem jeweiligen Erzmetall, Hg oder Sb, sind die übrigen Schwermetalle nicht der Gegenstand des Abbaus oder der Verhüttung, sondern treten mengenmäßig nur untergeordnet auf. Der Ausdruck "Gangart" bezeichnet im folgenden die nichtsulfidischen Minerale der Paragenese.

A) Paragenese der Hg-Lagerstätten:

a) Erzminerale

Überwiegend Zinnober, als feine Kluftbestege oder körnige Kristallrasen, als derbe Kluftfüllungen, in diffusen Imprägnationen, oder sekundär sedimentiert;

gediegen Quecksilber und Metazinnabarit sind sehr selten.

Pyrit kann lokal Zinnober an Raumanteil übertreffen; mit sehr geringen Mengenanteilen treten auf: Antimonit in isolierten Anreicherungen, in Form von Einzelnadeln oder strahliger Aggregate; Auripigment und Realgar jeweils als feinkristalline Knollen.

b) "Gangart"-Minerale:

Calcit, fein-grobspätig; Gips, spätig, derb oder in pulverigen Massen; gediegener Schwefel in pulverigen Kluftbestegen und Ausblühungen, auch in gröber (1 mm) kristallinen Aggregaten; Cölestin, spätig

(kommt nur in der Lagerstätte von S. Filippo Bagni vor); wachsartige Kohlenwasserstoffsubstanzen (Lagerstätte von Bagnore) sind zwar kein Mineral der lokalen Paragenese, verdienen aber bei Fragen nach den Bildungsumständen der Lagerstätten eine gewisse Beachtung (s. Abschnitt 4.1.2.h).

B) Paragenesen der Sb-Lagerstätten:

a) Erzminerale:

Antimonit, in Einzelnadeln, derb, oder in strahligen Aggregaten; in Oberflächennähe findet man eine Vielzahl von oxidischen und hydroxidischen Verwitterungsmineralen (Kermesit, Calciostibiconit, Hydroromeit und v.a.), die aber hier nicht weiter berücksichtigt werden sollen; Metastibnit (nach SCHECHTL 1976) schlägt sich frisch an Quellaustritten in der Lagerstätte von Tafone nieder.

Pyrit und Markasit können lokal ¹⁾ im Gewichtsanteil Antimonit übertreffen und sind so ausgebildet: derb, vielfach auch in feinkristallinen, niedrigen Krusten oder eingesprengt in das Sb-Erz;

Auripigment und Realgar, in feinkristallinen Knollen, Zinnober in diffusen Imprägnationen in Tonen;

Zinkblende, Bleiglanz und Arsenopyrit in kleinen, dem Erz eingesprengten Kristallen, Zinkblende auch als Schalenblende in spät gebildeten Krusten; (Metazinnabarit könnte das Material einiger schwärzlicher Anflüge sein;) komplexe Pb-, As-, Sb-Sulfide treten zusammen mit Bleiglanz und Zinkblende auf. ²⁾

b) "Gangart"-Minerale:

Kieselsäure liegt als Chalcedon oder als Quarz vor, teils feinkörnig als Verdrängungsmineral in Kalksteinen, teils idiomorph ausgebildet in Klüften und anderen Hohlräumen;

¹⁾ Im Haufwerk der Lagerstätten von Tafone beträgt nach DESSAU et al. 1972 der Fe-Anteil 6 - 8 %, s. auch Tabelle 5.

²⁾ Diese Metalle stehen nach DESSAU et al. 1972 im Konzentrat aus der Lagerstätte von Tafone im folgenden Verhältnis zu Sb:
Zn: Sb=1:17; Pb: Sb=1:100; As: Sb=1:100; Hg: Sb=1:100

Calcit, derb oder fein- bis grobspätig, in darauf folgenden späteren Generationen auch ganz nach Art von Stalaktiten ausgebildet; Gips, derb, spätig und dann sogar als Marienglas;

Baryt, Antimonit dicht umwachsend; Fluorit, meist in Krusten aus idiomorphen xx auf Antimonitaggregaten gewachsen; gediegener Schwefel, Ausbildung wie unter A),c) geschildert.

FAZIT:

Ganz im Gegensatz zu den anderen Hg- und vor allem den Sb-Vorkommen vom Typ der polymetallischen Ganglagerstätten (z.B. Schlaining im Burgenland, HIESSELEITNER 1947, HERRMANN 1947, MAUCHER & HÖLL 1968) ist in der Südtoskana ein Überwiegen von (Pyrit+)Zinnober bzw. (Pyrit+) Antimonit zu beobachten, bei weitestgehender Trennung von Hg und Sb innerhalb eines jeden Erzvorkommens.

Zu der Ausbildungsweise der Vererzungen, also den Erzgefügen und den Beziehungen zwischen den Erzen und ihren Nebengesteinen liegen schon ausführliche Angaben von anderer Seite vor (DESSAU & DE STEFANIS 1969; AUTORI VARI 1971; DESSAU et al. 1972). Die Probleme der Erzaufbereitung haben ein genaueres erzmikroskopisches Studium der abzubauenen Erze verlangt. Dieser Aufgabe haben sich insbesondere DESSAU und seine Mitarbeiter (DESSAU et al. 1972), sowie SCHECHTL 1976 gewidmet. Eine nochmalige ausführliche Bearbeitung dieses Problemkreises aufgrund eigener Probenreihen erschien mir daher nicht mehr aussichtsreich.

Die im folgenden dargestellten Vererzungsformen und die daraus weiter unten abzuleitenden Vorgänge der Erzablagerung entsprechen durchaus den auch im Zusammenhang mit anderen Hg-Lagerstättenprovinzen der Welt gemachten Angaben, z.B. der von Terlingua in Texas (YATES & THOMPSON 1959), New Almaden in Kalifornien (BAILEY & EVERHARDT 1964), SW-Alaska (SAINSBURY & MACKEVETT 1965) oder den Lagerstätten des südlichsten Kärnten (POLEGEG 1971).¹⁾

Auch auf diesem lagerstättenkundlichen Teilgebiet findet man also Übereinstimmungen, die die Verallgemeinerung der anhand der toskanischen Lagerstätten gewonnenen Erkenntnisse als nicht zu gewagt erscheinen lassen.

¹⁾ In dieser Aufzählung sind nur von der ganzen Anlage und möglichen Genesen her vergleichbare Lagerstätten angeführt und diejenigen anderer Entstehungsweise (z.B. Almaden u.a.) bewußt weggelassen !

Zu den Ausbildungsweisen der Hg-Vererzungen im einzelnen: ¹⁾

- a) Geringmächtige Gängchen (wenige mm) aus spätigem Zinnober und Calcit (der auch fehlen kann) als Verheilung von Klüften in Kalksteinen und mergeligen Kalksteinen (Beispiele: Vererzung der Nummulitenkalkserie in der Lagerstätte von Abbadia San Salvatore, der Mergelkalke von Catàbbio).
- b) Von den Klüften (s.a)) her ziehen kleine Körper (mm bis cm-Größenbereich) aus derben, spätigen Zinnober-Aggregaten unter vollständiger Verdrängung der calcitischen Matrix in die Kalkgesteine (Beispiele wie bei a)).
- c) Eine unvollständige Verdrängung von Calcit durch Wolken wechselnder Dichte aus Zinnoberkriställchen in Karbonatgesteinen (Beispiel wie bei a)).
- d) Mit c) eng verwandt sind die Imprägnationen in kalkigen (Grauwacken-) Sandsteinen (Beispiel: Pietrafortesandsteine in Solforate) und schwach kalkig verkitteten Sanden (z.B. den Tertiärsanden der Lagerstätte von Cerreto Piano), wobei ebenfalls Calcit, und zwar der des Zementes sowohl als auch derjenige kalkiger Klasten durch Zinnober verdrängt worden ist. Diese Imprägnationen betreffen in wolfig-diffuser Weise die Umgebung von Störungen und bilden dann gangförmige Erzkörper (z.B. "fossone"-Typ der Lagerstätte Solforate ²⁾). Daneben trifft man dort sowohl als auch in den Tertiärsanden unregelmäßig geformte Knollen mit Zinnoberzement, gewissermaßen "Zinnoberkindel" von cm bis mehreren dm Durchmesser. In den nach der Calcitzerstörung locker gewordenen Sandsteinen oder Sanden konnten sich recht reine kugelförmige Zinnoberaggregate in der Art von Wüstensandrosen Platz verschaffen (sog. "fragola"-Typ, vom ital. Wort für "Erdbeere" abgeleitet).

¹⁾ Die als Beleg zitierten Beispiele sind im Anhang (A.2.2.) beschrieben. Im folgenden findet man nur jeweils ein repräsentatives Beispiel als Beleg für das Auftreten der geschilderten Erscheinungen, die jedoch viel häufiger oder sogar regelmäßig auftreten !

²⁾ von it. "fossone" = dt. "tiefer Graben", m.E. herzuleiten von den steilstehenden erzführenden Kluftscharen im Tagesausbiß, die man durch Anlagen tiefer, grabenförmiger Schürfe ausbeutete.

Verdrängungen haben auch die kalkigen Gemengteile von Störungsbrekzien betroffen, so daß man vielerorts stark imprägnierte, eckige Körper findet, die als Kalksteintrümmer in den Einflußbereich aufsteigender Lösungen gerieten, vom Rande her vererzt und insgesamt zu einer zerreiblichen Masse zersetzt wurden (Abbadia San Salvatore, Selvena).

- f) Die konkretionären Zinnerkrusten entstammen den tektonisch angelegten und durch hydrothermale Aktivität erweiterten Hohlräumen, gefunden an Störungen in Cerreto Piano (DESSAU & DE STEFANIS 1969), Selvena (AUTORI VARI 1971) und im Steinbruch von Poggio del Podere (eigene Beobachtung).
- g) Aus solchen Situationen stammen auch frei gewachsene radialstrahlige Aggregate mit Hüllen aus Gips. Bei den Aggregaten der Typen e) und g) beobachtet man bisweilen zwei Generationen aus gröberen, isometrischen (I) und feinen, nadeligen (II) Zinnerkristallen (DESSAU & DE STEFANIS 1969 über die Zinnererze von Pereta; AUTORI VARI 1971).
- h) Dünne, feinkristalline Kluftbestege treten in Mergeln, Sandsteinen, Schiefertönen und Kieselschiefeln (Lagerstätte von Monte Labbro) auf, im letzten Falle ganz ohne begleitende Verdrängung des kieseligen Nebengesteines (AUTORI VARI 1971).
- i) Diffuse feinstkörnige Zinner-Imprägnationen in Tonen und Tonsteinen kann man als Anreicherungen auf einer Seite einer semipermeablen Membran im Sinne der Theorie der "impounding structures" (MACKAY 1946) betrachten. Wegen der Feinheit der Kristalle sind selbst Erzgehalte der 1 % - Größenordnung nicht mit dem bloßen Auge zu erkennen. Eine Reihe von verschiedenen tonigen Körpern kommt als Träger solcher Vererzungen in Betracht: die schwarzen Rhättone (Lagerstätte von S. Filippo Bagni), tonige Zwischenmittel der Sopranummulitico-Fazies der Nummulitenkalke, Tonsteinmassen der Flyschserie, Rückstandstone in den schlauchförmigen Aufstiegskanälen der Thermalwässer (Lagerstätte von Abbadia San Salvatore). Dieser Vererzungstyp hat nach Auskünften der Grubengeologen die wirtschaftlich größte Bedeutung (in Abbadia S.S.) zusammen mit den folgenden (k)).
- k) Sekundäre Anreicherungen durch Aussaigerung von Zinner aus wäßrigen Suspensionen, die durch Rutschereignisse bei der Erweiterung der Ther-

malwasserröhren zustande kamen (ein Deutungsversuch für Zinnoberanreicherungen in gradiert geschichteten Körpern in der Lagerstätte von Selvena, AUTORI VARI 1971).

Zu den Ausbildungsweisen der Sb-Vererzungen im einzelnen:

Die Sb-Lagerstätten lassen einen in etwa schichtigen Aufbau erkennen, aufgezählt in der Reihenfolge vom Hangenden zum Liegenden (s. Fig. 7.):

- 1) Abdeckendes Barrieregestein (Tone, Tonsteine u.ä.), bis auf die untersten dm unvererzt.
- 2) Dunkle Rückstandstone (sog. "Losima-Typ", nach dem Bergmannsausdruck "Losima" für schwarze Letten), aus der Zersetzung von Tonsteinen und Karbonatgesteinen an der Grenze zwischen permeablen Karbonaten im Liegenden und deckenden tonigen Gesteinen des Hangenden. Hier treten feinkörnige diffuse Vererzungen auf.
- 3) "Cenerone"-Typ, nach dem Bergmannsausdruck "Cenerone" für die lockeren, aschgrauen Dolomitkristall-Sande aus der hydrothermalen Zersetzung des Calcare Cavernoso.
- 4) Stark verkieselte und daher harte Nebengesteine als Umwandlungsprodukt der Karbonatgesteine oder kalkigen Sandsteine.
- 5) Die Zone des Überganges zu unveränderten Nebengesteinen zeigt abnehmende Antimonit-, aber höhere Fe-Sulfid-Gehalte. Darunter folgt die
- 6) Zone der unveränderten Gesteine mit einzelnen Erzgängen.

Diese Zonen enthalten Erze der folgenden Ausbildungsweisen:

- a) Die diffuse Imprägnation aus feinen Einzelnadeln und gelegentlichen lockeren, wirrstrahligen Aggregaten betrifft vor allem die tonigen Gesteine der Zonen 1) und 2) (Lagerstätten von Tafone).
- b) Verstreute große Einzelnadeln (cm-Stärke und bis zu 40 cm Länge) haben sich vor allem in den lockeren "Cenerone"-Partien gebildet, sowie auch in den darunter liegenden verkieselten Nebengesteinen und den dieselben durchziehenden Quarz- und den Calcitgängen (Beispiele: Erzvorkommen "Trincea Grande" bei San Martino sul Fiora, Gipsgruben bei Pozza del Lino).

- c) Lockere, wirr- oder radialstrahlige Aggregate treten neben der Losima vor allem im Cenerone und in den verkieselten Nebengesteinen auf, und zwar sowohl in Hohlräumen und Gängchen als auch mitten in den genannten beiden Nebengesteinen (deutlich ausgeprägt z.B. in den Schurfstellen rund um die "Trincea Grande" und in der Lagerstätte Cetine di Cotor-niano).
- d) Derbe Aggregate und Massen findet man, mitunter im Zentrum sehr rein, dagegen nach außen im Erzgehalt allmählich abnehmend, in regellos angeordneten und geformten Körpern innerhalb der verkieselten oder der noch unveränderten karbonatischen Nebengesteine. Solche Reicherzknollen können mehrere t Sb auf engstem Raum enthalten, während in wenigen cm Entfernung völlig taube Gesteine und Calcitgänge zu beobachten sind (Tafone, Cetine di Cotorniano).
- e) Sekundäre Anreicherungen durch Aussaigerung, wie sie schon unter k) bei den Hg-Erzen erwähnt worden sind, gibt es auch in Sb-Lagerstätten. Der Verfasser hat im Tagebau Tafone Nord mitten im chaotischen Calcare Cavernoso auf kleinem Raum feingebänderte, horizontal liegende Sedimente entdeckt, die man nur als bereits verhärtete Sedimente in einem Thermalwasser-Lösungskanal ansprechen kann. Diese Ausbildung verhält sich analog zu den Aussaigerungen in den Zinnober-Lagerstätten von Selvena und Abbadia S.S.

Auf gebogene, undulös auslöschende Antimonitnadeln haben schon DESSAU et al. 1972: Tav. III, fig. 1 hingewiesen. Weitere Anzeichen einer starken mechanischen Beanspruchung der Kristalle kann man in zahlreichen Präparaten SCHECHTL's beobachten: Antimonitnadeln und Fe-Sulfid-Inkrustationen sind zerbrochen. Teils erkennt man die zusammengehörenden Fragmente heraus, teils findet man nur isolierte durch Lösung (?) oder mechanische Abnutzung (?) kantengerundete Bruchstücke dieser Nadeln bzw. Konkretionen. Diese Erscheinungen aus der Lagerstätte von Tafone stellen einen weiteren Erztyp dar:

- f) Brekziöse Erze findet man in einer Matrix, die jetzt die ursprünglichen Strukturen des Calcare Cavernoso nicht mehr zeigt.

Alle hier aufgezählten Formen der Erzausbildung lassen sich widerspruchsfrei in den Formenkreis einordnen, der bei epigenetischen Lagerstätten zu er-

warten ist. Die Vererzungen erfüllen Bruch- und Zerrungsspalten, die Hohlräume, die beim Angriff von Thermalwässern auf die Nebengesteine entstehen und diejenigen Öffnungen, die sich bei der langsamen Zersetzung und Umwandlung (Karbonatlösung, Verkieselung etc.) von Nebengesteinen ergeben. Die brekziösen Erze der zuletzt genannten Typen entstammen z.B. einer mehrfachen Verlagerung der Lösungsbahnen in einem statisch und hydraulisch sich verändernden Körper.

2.2.2. Die Nebengesteine der Hg- und Sb-Vererzungen

Die südtoskanischen Hg- und Sb-Konzentrationen haben ihren Platz in einer Reihe verschiedener Gesteine von unterschiedlichem Alter gefunden, angegeben in Tafel I. und im folgenden Abschnitt genauer aufgezählt.

Die für die Vererzungen wichtigen gemeinsamen Eigenschaften aller betroffenen Gesteine sollen hervorgehoben werden, unter Berücksichtigung auch der verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den Wirtsgesteinen und den darin abgelaufenen Vorgängen des Erztransportes und der -ablagerung.

Zur Darstellung des regional für alle möglichen Lagerstättenbildungen wichtigen Calcare Cavernoso - Gesteines, sei auf den Anhang verwiesen (A.2.1.). Aus dem Abschnitt 2.2.2. wird man leicht ersehen können, daß die hier erörterten Hg- und Sb-Lagerstätten nicht als schichtgebunden betrachtet werden dürfen. Weitergehende genetische Aussagen bleiben dem 4. Kapitel vorbehalten.

Der folgende Katalog der mit Sb oder Hg vererzten Gesteine strebt die größte, derzeit mögliche Vollständigkeit an, gestützt - neben eigenen Beobachtungen - auf neue Lagerstättenbeschreibungen (s. Zitate im Abschnitt 2.2.1.) und auf ältere Arbeiten über nicht mehr zugängliche Gruben (ROSENLECHER 1894; DE ANGELIS D'OSSAT 1902; LOTTI 1903). Die folgenden Aufzählungen berücksichtigen in stratigraphischer Reihenfolge (s. Tafel I.) sowohl die wirtschaftlich bedeutenden als auch diejenigen Horizonte, die nur Mineralisationen von rein wissenschaftlichem Wert enthalten.

Die Gliederung trennt zwischen den in der Hauptsache das Erz führenden "Wirtsgesteinen" und den "Barrieregesteinen", wobei aus den Namen der letzteren ihre gemeinsame Eigenschaft "impermeabel" deutlich wird.

<u>Wirtsgesteine</u>	<u>Barrieregesteine</u>	<u>Alter der Wirtsgesteine</u>
-Macigno-Sandstein (Podere S. Gerolamo)	Tone der neautochthonen Serie	Oligozän
-Kalke der Flyschserien (Tafone, s. Tafel XI. (1)).	Tongesteine der Flyschserie	O. Kreide bis Eozän
-Nummulitenkalke (Poggio del Podere, Flußspatschurf)	Tongesteine der Flyschserie	O. Kreide bis Eozän
-Kieselschiefer (mengenmäßig unbedeutend; S. Martino sul Fiora)	tonige Gesteine der Scisti policromi - Serie	Jura/Kreide-Grenze
-Kieselknollenkalke (S. Martino sul Fiora s. Tafel XI., (2))	Posidonomya-Mergel	Lias
-Massenkalk (mengenmäßig unbedeutend; S. Martino s.F., Capanne di Lallo)	Posidonomya-Mergel oder tekton. auflagernde Flyschtone	Lias
-Calcare Cavernoso (häufigster Fall; Tafone, s. Tafel XI., (1)).	verschiedenste tonige Gesteine der autochthonen und der allochthonen Serien	O. Trias

Tabelle 2a. ¹⁾

Nebengesteine der Sb- Lagerstätten

(Namen der Beispiele in Klammern, s. Lokationsverzeichnis im Anhang)

Besonders wichtige und häufige Stauhorizonte sind:

Subligur. Komplex; Flyschtone und Argille scagliose; Argille e Palombini-Folge an der Basis der Ligurischen Serie; Tonschichten des Neoautochthons.

¹⁾ Tab. 2a. - 2c. : Host rocks and caprocks of the Hg- and Sb-deposits. Tab. 2c. indicates common hydraulic properties of the various units.
Tab. 2a. - 2c. : Rocce incassanti e formazioni impermeabili sovrastanti ai giacimenti di mercurio ed antimonio. Tab. 2c. indica i caratteri idraulici delle varie formazioni interessate dalle mineralizzazioni.

<u>Wirtsgesteine</u>	<u>Barrieregesteine</u>	<u>Alter der Wirtsgesteine</u>
-Junge Erdrutschmassen (Corte Vecchia)	tonige Partien der jg. Erdrutschmassen	Holozän
-Brekziöse Füllungen d. Thermalwasserkanäle (Abbadia S. Salvatore)	tonige Lösungsrückstände in den Th.-Kanälen	Quartär
-Ignimbrite, klüftig und zersetzt (Abbadia S. Salvatore)		Quartär
-Transgressive Sande d. Neoauchthonen Serie (Cerreto Piano)	"Blaue Tone" des Neoauchthonens	Pliozän
-Tektonische Brekzien des Deckenschubes (S. Filippo Bagni)	Argille Scagliose (Chaotische Tonsteinmassen der oberkretaz. bis eozänen Flyschserien)	Oligozän bis Miozän
-Pietrafortesandsteine (Solforate)	" " "	O. Kreide
-Kalke, Mergelkalke, Sandsteine, Tone der oberkretaz. bis eoz. Flyschserien (Siele)	" " "	O. Kreide bis Eozän
-Kalke u. Mergelkalke (s. rechts; Catàbbio)	Schiefertone des subligurischen Komplexes	O. Kreide bis Eozän
-Kalke u. Mergelkalke d. verschiedenen Nummulitenkalkfazies (Abbadia S.S.)	Schiefertone der Scisti policromi - Serie	O. Kreide bis Eozän
-Hangende Kalke der Scisti policromi-Serie (Catàbbio)	" " "	" "
-Majolicakalke (Cornacchino)	tonige Zwischenlagen der Majolicakalke	O. Jura
-Kieseliefer (Monte Labbro)	tonige Zwischenlagen der Kieseliefer	O. Jura
-Posidonomya-Mergel (Cornacchino)	Posidonomya-Mergel	M. Jura
-Kieselknollenkalke (Cornacchino)	Posidonomya-Mergel	U./M. Jura
-Avicula-Schichten (Karbonate; S. Filippo Bagni)	Tone der Avicula-Sch.	Rhät
-Calcere Cavernoso (Selvena)	" " "	O. Trias

Tabelle 2b.

Nebengesteine der Hg-Lagerstätten

(Namen der Beispiele in Klammern, s. Lokationsverzeichnis im Anhang)

Besonders wichtige und häufige Barrierehorizonte sind:

Scisti policromi - Serie; O. Kreide - Eozän - Flysch;
Subligurischer Komplex; Miozäne und Pliozäne Tone der
Molasse-Beckenfazies.

Dieser Katalog von Nebengesteinen zeigt einen deutlichen Zusammenhang
der Vererzungen mit petrographischen Eigenschaften ihrer Substrate.

Nebengesteins-Typen der Hg-Lagerstätten

<u>Gesteinstyp</u>	<u>Wirkungsweise</u>
Kavernöser Kalk bzw. Dolomit	sekundäre Porosi- täten bei hydro- themaler Anlösung sekundäre Kluftpermeabi- lität, oft durch Anlö- sung erweitert
Kalke, Mergelkalke, kalkige Sandsteine	
Ignimbrite	
Mergel, Tonmergel, Tonsteine, feinsan- dige Tone, tonige Lösungsresiduen	schlechte Wasserwegsamkeit → lange Verweildauer der Erztransportmedien; später gute Konservierung der verwit- terungsunbeständigen Erze

Nebengesteins-Typen der Sb-Lagerstätten

<u>Gesteinstyp</u>	<u>Wirkungsweise</u>
Kavernöser Kalk bzw. Dolomit	sekundäre Kluft- und Lösungs- permeabilität
Kalke, kalkige Sand- steine	
Kieselschiefer und die o.a. Gesteine	Kluftpermeabilität

Tabelle 2 c.

Nebengesteins-Typen der Hg- und Sb-Lagerstätten
- gemeinsame petrographische und hydraulische
Eigenschaften.

FAZIT:

Die Hg- und Sb-Lagerstätten der Südtoskana verdanken ihre Entstehung u.a.
dem Zusammenwirken von porösen Gesteinen, die den Antransport des Lager-
stätteninhaltes durch Lösungen oder Gase gestatten, und von stauenden

Gesteinen, die einen fokussierenden Effekt haben oder die Verweildauer von Gasen oder Flüssigkeiten in einem für die Ausfällung günstigen phys.-chem. Milieu erhöhen und auf diese Weise erst eine Konzentration und eine Konservierung dieser Ansammlung ermöglichen.

2.2.3. Die Mineralparagenesen, unter Berücksichtigung der Wechselwirkung Erzlösung / Nebengestein

Da die Vererzungen meist keinen richtigen Gang-Charakter aufweisen, werden die zusammen mit den Erzen oder in deren unmittelbarer Nachfolge gebildeten Minerale nur in Anführungszeichen als "Gangarten" angesprochen. Die Berücksichtigung dieser Begleiterscheinungen in nächster Nähe der sulfidischen Erzminerale oder in den Nebengesteinen liefert zum einen zusätzliche Argumente für die Diskussion um die Bildungsumstände der Erze, andererseits finden sie auch einen Platz in der Arbeitshypothese, die eine Verbindung zwischen den Vererzungen und der geothermischen Aktivität herzustellen sucht.

Auch für Zwecke der auf systematischer Informationsaufnahme beruhenden Prospektionsarbeiten haben diese Mineralum- und -neubildungen eine Bedeutung (s. hierzu Tabellen 3. u. 7.).

Im folgenden eine Aufzählung und kurze Beschreibung der in den Hg- und Sb-Lagerstätten auftretenden Mineralparagenesen:

- 1) Die Vererzungen enthalten oft reiche Pyrit- und/oder Markasitbildungen, die mengenmäßig die Hg- oder Sb-Erze übertreffen können. Man müßte strenggenommen von "Pyriterzen mit hohen Zinnober- oder Antimonitgehalten" sprechen. Die trotzdem so anders erfolgte Namensgebung kann nur durch das besonders große Interesse für die Bildung der Hg- oder Sb-Erze und deren wirtschaftliche Bedeutung gerechtfertigt werden.

Die FeS_2 -Minerale findet man als Kristallrasen oder als derbe Massen auf Klüften und in Hohlräumen sowie als nierig-traubigen Krusten. Sie können auf eine gemeinsame Fällung mit den Schwermetallen Hg oder Sb im H_2S -Milieu zurückgeführt werden.

Pyrit und Markasit begleiten (oft zusammen auftretend) die Zinnober-Erze über weite Strecken. Calcit kann noch hinzutreten und die Abfolgen in Gängchen und Drusen sehen dann so aus:

Lokalität (s. Verz. i. Anhang)	Erz Hgt	Fe	Erz Ngt	Si XX	Si Um	Ca	Gi	Fl	Ba	De-cal.	Ton-res.	S
Cerreto Piano	Hg	++	-	-	-	-	++	-	-	++		-
Zolfiere Nord	Hg	++	SbAs	++	++	++	++	++	-	++	++	++
Bâgnore	Hg	++	As	-	-		-	-	-			-
Monte Labbro	Hg	++	-	-	-	-	-	-	-			-
Corte Vecchia	Hg	++	Sb				++	-	-			-
Catabbio	Hg	++	Sb		-	++	-	-	-			-
San Filippo Bagni	Hg	++	-	-	-	++	++	++	-	++	++	-
Abbadia San.Salv.	Hg	++	As		-	++	++	-	-	++	++	-
Selvena	Hg	++	SbAs		-	++	++	-	-	++	++	-
Solforate	Hg	++	SbAs		++	++	++	-	-	++	++	-
Cornacchino	Hg	++	Sb	++	++	++	++	-	-	++	++	-
Montebuono	Hg		Sb			++	++			++		
Poggio d.Podere	Hg	++	-	-	-	++	-	-	-	++	++	-
Tafone	Sb	++	AsHg PbZn	++	++	++	++	-	++	++	++	++
Cetine di Cot.	Sb	++		++	++	++	++	-	++	++		++
Casal di Pari	Sb	++			++		++			++	++	++
Zolfiere	Sb	++	HgAs	++	++	++	++	++		++		++
Macchia Casella	Sb				++	++						
San Martino s.F.	Sb		Pb	++	++	++		++	-	++	++	-
Frässine	Sb				++				++			
Montauto di M.	Sb		Hg		++	++	++					
Câpita	Sb		Hg		++			++		++		
Lagaccioli	Sb			++		++			++	++		
Stellata	Sb				++							
Poggio d.Podere	Sb		-	-	-	++	-	++	-	++		
Pozza del Lino	Sb		Hg	-	-	++	++	-	-			

(++) = wurde beobachtet; (-) = tritt nicht auf; () = keine sichere Information vorhanden . Quellennachweis : s. u. 2.2.1. im Text.

Erz Hgt = Haupterzmineral	Gi = Gips als Neu- oder Verdrängungs - bildung
Erz Ngt = Akzessor.Erzmineral	Fl = Fluorit - Neubildung
Fe = Pyrit u./o. Markasit als Begleiter	Ba = Baryt - Neubildung
Si XX = Quarz - Neubildung	De-cal. = Decalcifizierung
Si Um = Kieselsäuremodifikationen als Verdrängungsmineral	Ton-res. = Residualtone
Ca = Calcit - Neubildung	S = elementarer Schwefel als Ausblühung

Tabelle 3.

Mineralogische Merkmalsliste von Hg- und Sb - Vorkommen (Auswahl)

Pyrit und Markasit / Zinnober (z.B. Lagerstätten von Solforate und Monte Labbro)

oder:

Pyrit / Zinnober / Calcit (z.B. in den Lagerstätten von Solforate und Poggio del Podere)

oder:

Calcit I / Pyrit + Zinnober I / Zinnober II / Calcit II
(z.B. in der Lagerstätte von Bagni San Filippo)

In solchen Reihenfolgen haben die genannten Minerale sich nacheinander ohne besondere Anlösungserscheinungen überwachsen; so konservieren z.B. die Calcite der II. Generation in der letztgenannten Abfolge die haarfeinen Zinnober II - Nadeln.

Schlußfolgerung:

Alle diese Minerale sind im stark reduzierten Milieu stabil. Die Transport- und Fällungsbedingungen für Hg sind stark Eh- und pH-abhängig. Wenn Wasser aus einem geohydrothermalen System entweichen, kann das im Porenwasser der Nebengesteine gelöste Eisen als Sulfid gefällt werden, während die von unten her nachfolgenden Hg-haltigen Lösungen in den oberflächennahen Hohlräumen Veränderungen des Redoxpotentials, des pH-Wertes, der Temperatur und der Druckverhältnisse (auch der Partialdrücke verschiedener Gase) erfahren. Das führt zur Fällung von Hg-Sulfid, wie im Kapitel 4. noch näher ausgeführt wird. Die oben angeführten Abfolgen lassen sich also zwanglos erklären. Die Ablagerung von Calcit und Zinnober ist nicht kontemporär. Diese Beobachtung läßt sich mit der Abhängigkeit beider Mineralbildungen vom pH-Wert erklären: Ein etwas saureres Milieu führt zur Lösung von Calcit und zur Fällung von Hg-Sulfid. Dasselbe Prinzip ist bei der Bildung von Verdrängungsimplragnationen von Zinnober in Karbonatgesteinen wirksam.

Außerdem muß man die Wirkungen von Druck und Wegsamkeit beachten: Offene oder sich öffnende Spalten bedingen einen Druckabfall, dieser wiederum die Ausfällung von Calcit, aber den raschen Durchfluß von Hg-haltigen Lösungen. In diesem Fall müssen Calcit-Tapeten ohne Zinnober entstehen. Die umgekehrte Situation - langsame Passage unter höherem Druck durch verengte Bahnen - verhindert die Bildung von Calcit, begünstigt aber die Konzentration von Zinnober. Entsprechende Beispiele bieten auch die Sb-Vererzungen

in denen nämlich Calcit und Antimonit nur alternativ gebildet worden sind. Calcit-Tapeten umhüllen dann als jüngere Generation die Antimonitnadeln (so zu beobachten in den Vorkommen von San Martino sul Fiora und Pozza del Lino).

In der Lagerstätte von Le Cetine di Cotorniano kann man drei Generationen von Calcit als Hüllen von Antimonitkristallen beobachten, die sich in Kristallgröße und UV-Fluoreszenzverhalten unterscheiden und so eine Abfolge von Bildungen bei abnehmender Temperatur erkennen lassen, bis herab zu den Bedingungen, bei denen die Calcitaggregate gewöhnlichen Höhlen-Stalaktiten gleichen.

2) Wie aus Tab. 3. hervorgeht, treten die Sb-Erze fast immer zusammen mit SiO_2 auf. Es handelt sich dabei teils um feinkristalline (Chalcedon-) Massen, teils um Quarzkristalldrüsen auf Klüften und in Lösungshohlräumen, vor allem aber um die *quantitative* Ersetzung der Karbonatminerale im Calcare Cavernoso oder anderen Kalksteinen. Dabei bleiben die ursprünglichen Strukturen, z.B. die Zellen des Calcare Cavernoso, erhalten. Im Falle der verkieselten Kalke mit Sb-Vorkommen bei San Martino sul Fiora könnte man die Kieselsäure noch als aus der unmittelbaren Umgebung - den Kieselknollen dieser Jurakalke stammend - ansehen. Bei den Sb-Vererzungen im Calcare Cavernoso müssen die Kieselsäuremengen aber von anderswoherstammen. Denn diese Anhydrite, Dolomite und Kalke enthalten an erzfreien Orten keine hohen Kieselsäureanteile. So haben auch viele der darin zirkulierenden Thermalwässer relativ niedrige SiO_2 -Gehalte (zwischen 20 und 60 ppm), und erreichen den Sättigungsgehalt bezüglich Chalcedon nicht (BALDI et al. 1973). Sie könnten also die Wände ihrer Wanderwege nicht verkieselnd.

An einzelnen Stellen aber liegen ganz andere Umstände vor, indem hier und da Wässer aus eben jenem Stockwerk hohe SiO_2 -Gehalte, im Bereich des Sättigungsgrades bezüglich des Chalcedons, aufweisen und daher beim Durchströmen etwas kühlerer Niveaus erhebliche Mengen SiO_2 absetzen müssen. So geben z.B. BURGASSI et al. 1969 für das Thermalwasser aus der Bohrung Poggio Nibbio 2 einen SiO_2 -Gehalt von 175 ppm an.

Man muß also damit rechnen, daß aus dem tieferen Untergrund aufsteigende Wässer, welche in den quarzitischen Partien des Verrucano, oder noch tiefer in der stratigraphischen Abfolge, unter dem Einfluß höherer Temperaturen einen beträchtlichen SiO_2 -Anteil erhalten haben, Gesteine wie

den Calcare Cavernoso verkieselt und dabei gleichzeitig die Erze abgesetzt haben.

Die Verkieselung der karbonatischen Nebengesteine und das Wachstum der Antimonit-Nadeln darin müssen zu gleicher Zeit vor sich gegangen sein. Dafür sprechen die im dichtesten "Quarzit" eingeschlossenen Nadeln mit Endflächen. Diese Kristalle haben oft gar nicht die heutzutage offenen Kavernen zu ihrem Wachstum benutzt. Andere Nadeln reichen von einer verkieselten Partie, eine Kaverne überquerend, bis in den gegenüberliegenden Quarzit.

Daraus ist zu schließen: Antimonit-Kristalle konnten zuerst in den porösesten Anteilen der Karbonatgesteine ohne Behinderung wachsen, während die Umgebung gleichzeitig eine vollständige Verdrängung der Karbonate durch Kieselsäure unter Beibehaltung der ursprünglichen Strukturen erfuhr. Andere Partien dieser Gesteine kamen mit der Umwandlung erst später an die Reihe und sind daher erzfrei geblieben, so daß z.B. im Calcare Cavernoso nebeneinander in einem Handstück Kavernen mit Erz und solche ohne, noch offene, vorkommen. Dementsprechend findet man auch Kavernen mit Quarzdrusen-Auskleidung und leere, sowie andere mit lockerer Dolomitgrus-Füllung: also alle möglichen Stadien der Umwandlung nebeneinander.

- 3) Eine weitere Wirkung der Karbonatgesteins-Zerstörung findet man in Form der fast zusammenhanglosen D o l o m i t k r i s t a l l - S a n d e und der in der Hand zerreibbaren, zu pulverigem Gips zersetzten Kalksteinfragmente, sicher eine Auswirkung angesäuerter Thermalwässer-Derivate. (Entsprechende Beobachtungen macht man in Aufschlüssen der Vererzungen von: Tafone, Abbadia San Salvatore, Poggio del Podere, Cornacchino u.v.a.).
- 4) Gips findet man als pulverige oder erdige Massen in zersetzten, ehemals karbonatischen Gesteinen, sowie spätig auf Klüften oder in von H_2S -haltigen Wässern oder Gasen durchströmten tonigen Residuen. Diese Gipsbildungen sind also eine Folge der Thermalwasser- und Exhalations-tätigkeit und ziehen auch als deutlicher Hinweis auf die Zustandsveränderung der möglichen Erztransportmedien wäßrige Lösung oder Gasgemenge in Oberflächennähe ein Interesse auf sich: Hier sind mögliche Fällungsbedingungen zu sehen.

- 5) Für die vielerorts als Zersetzungsrückstand übriggebliebenen Tone liegen leider keine mineralogischen Analysen vor, aus welchen man sich sonst weitere Rückschlüsse auf die Bedingungen bei der Einwirkung der Erzbringer auf die Nebengesteine erhoffen könnte.
- 6) Das Auftreten von Baryt zeigt einmal mehr, daß man mit einer SO_4 -Bildung durch Oxidation des H_2S in Oberflächennähe rechnen muß, denn sonst wäre die Entstehung von Barytgängen nicht verständlich wegen der bekannten hohen Löslichkeit von BaCl_2 in Komplexen mit H_2S , die nur durch ein steigendes Oxidationspotential unter Bildung von $\text{SO}_4^{=}$ -Ionen und Ausfällung von BaSO_4 aufgehoben werden kann.
- 7) Fluorit findet sich nur selten in den Lagerstätten; die Flußspataggregate umschließen dann die Antimonitnadeln als jüngste Mineralgeneration.
- 8) Elementarer Schwefel ist auf die Oxidation von H_2S im Kontakt mit Luft-sauerstoff oder oxidierenden Grundwässern zurückzuführen.
- 9) Antimonit und Zinnober treten nach bisherigem Stand des Wissens nicht in kontemporärer Verwachsung miteinander auf, sondern scheinen einander auszuschließen. Die möglichen Ursachen dafür sollen weiter unten (Kap. 4.) diskutiert werden. Allenfalls findet man hier und da feine Zinnober-Häute a u f Antimonitstengeln. Man sieht daher auch nur Zinnober o d e r Antimonit von Pyrit und Markasit umwachsen. In Hg-Lagerstätten findet sich Antimonit nur vereinzelt und dann in Form von lockeren, wirrstrahligen Aggregaten oder Einzelnadeln.

Die Nebengesteinsveränderungen und die "Gangarten" lassen also auf heiße Wässer oder Gase als Erztransportmedien schließen, welche durch Druckabfall und Temperaturerniedrigung in Oberflächennähe ihren Schwermetallinhalt abzusetzen gezwungen waren. Hierbei können noch eine Verdünnung der Lösung und damit der komplexbildenden Liganden oder deren Beseitigung durch Oxidation eine Rolle gespielt haben.

2.3. Zum tektonischen Rahmen der Hg- und Sb-Lagerstätten

Das räumliche Verteilungsmuster der Hg- und Sb-Lagerstätten der Südtoskana ist in strenger Weise den strukturellen Gegebenheiten unterworfen, wobei tektonische Ereignisse aller im Abschnitt 1.3. aufgezählten Arten eine Be-

deutung erlangen können:

- Schuppen- und Deckenbau
- Vergente Faltung und Zerschierung der autochthonen Serie
- Vertikale Bruchtektonik
- Flexuren und Bruchstörungen im Zusammenhang mit Aufblähungen und Einsinken der Magmenkammern.

Eine gründliche Datensammlung ¹⁾ erlaubt

- 1) eine präzisere Formulierung der von einigen der in der Fußnote zitierten Autoren aufgestellten Arbeitshypothesen zur Strukturkontrolle der Lagerstätten,
- 2) eine schematische Erfassung und Verarbeitung dieser Informationen zur Gewinnung s t a t i s t i s c h untermauerter Hypothesen, welche
- 3) die strukturellen Daten in anderen Gebieten einer Hochrechnung für Prospektionszwecke zugänglich machen.

Gründlich verbesserte Einblicke in die Hintergründe der Strukturkontrolle ergaben sich aus der Verwendung der mittels geoelektrischer Untersuchungen hergestellten Strukturkarten und -schnitte des weiteren Monte Amiata - Gebietes (CALAMAI et al. 1970, pl.2, 4 u. 5). Sie eröffnen die Möglichkeit einer statistisch gesicherten Verknüpfung von Strukturen, geothermischen Anomalien und Lagerstätten.

2.3.1. Der Einfluß der Horizontaltektonik

Schon mehrfach sind die alle Lagerstätten kennzeichnenden permeablen Komplexe im Liegenden und die Barrieregesteine im Hangenden zur Sprache gekommen.

1)

(Quellen: Carta Geol. d'Italia 1:100 000, Blattnrn. s. Tafel IX.; CALAMAI et al. 1970, pl. 1 u. 2, d.h.: Geol. Karte 1:50 000 des Monte Amiata - Gebietes; DESSAU & DE STEFANIS 1969, mit Geol. Karte 1:25 000 des Gebietes um die Lagerstätten von Cerreto Piano und Zolfiere; DESSAU et al. 1972, mit Geol. Karte 1:25 000 des Gebietes Monteti - Monti Romani, d.h. des Gebietes um die Lagerstätten von Tafone, Montaùto und Macchia Casella; AUTORI VARI 1971; SCHECHTL 1976 mit Geol. Karte 1:10 000 des Gebietes von San Martino sul Fiora; SOC. MERCURIFERA MONTE AMIATA SMpA., unveröffentlichte Arbeitsunterlagen aus den Gebieten der Lagerstätten von Abbadia San Salvatore und Bagni San Filippo.)

Die impermeable Hangendpartie spielt zuerst bei der Bildung, sowie dann bei der Konservierung der Lagerstätten eine Rolle. Im Falle mangelnder Deckschichten in der stratigraphischen Abfolge treten vielerorts die durch den Deckenschub über den permeablen Komplex geratenen Flyschserien an die Stelle der ersteren. Wegen Nichtbeachtung dieser in alternativer Weise erfüllbaren Forderung sind schon Bohrungen erfolglos geblieben, die in Gebieten mit bereits erodierten Deckschichten niedergebracht worden sind.¹⁾ Die Bohrungen stehen im Calcare Cavernoso, und zwar außerhalb der Gebiete mit stauender Bedeckung, wie sie durch das Auftreten der "Serie Comprensiva" aus Flyschgesteinen²⁾ oder der tonigen miozänen Serie²⁾ gegeben wäre.

2.3.2. "Hochstrukturen" als strukturell kontrollierender Parameter

Bei 72 der 79 bekannten Lagerstätten (Hg und Sb) liegen genug Daten vor, um Angaben über die in der jeweiligen Umgebung liegenden Hochstrukturen der Oberflächen des Zirkulationsraumes zu machen. Demnach befinden sich alle diese 72 Vorkommen über solchen Hochstrukturen und zwar liegen alle über regionalen Hochstrukturen und darin oberhalb der lokalen Spezialhochstrukturen: entweder direkt über deren Gipfeln (in 44 von 72 Fällen) oder über den Flanken dieser Erhebungen.

Das schon im Abschnitt 1.6.3. erwähnte Fenster des Monte Rotondo gibt den Blick auf einen Sattelkern aus jurassischen bis unterkretazischen Gesteinen des Autochthons frei (s. Tafel X. und Fig. 6., (a) - (c)), unter dem die Grenzfläche Calcare Cavernoso / Jura eine nach unten gerichtete Beule aufweist. Die dort liegenden Erzvorkommen zeigen, daß nicht die hier nach unten gewölbte Oberkante des Calcare Cavernoso, sondern die nach oben weisende Ausbeulung des gesamten permeablen Komplexes zur Ausbildung einer Konvektionszelle und damit zur Schaffung einer Lagerstätte geführt haben muß. Dieses Beispiel soll - neben den oben angeführten Zahlen - die Nützlichkeit der Informationen über die Strukturen der Grenzfläche des Zirkulationsraumes für das Verständnis der Lagerstättenbildungen und für Prospektionszwecke belegen.

1) (Lokalitäten: Poggio Vaccaro und Casetta die Căpita, am W-Rande des Blattes 136 der Carta Geol. d'Italia 1 : 100 000.)

2) Signatur "p", Signatur "M_C³" auf Blatt 136 der Carta Geol.d'Italia.

2.3.3. Die Bedeutung der tektonisch bedingten Gesteinspermeabilität

Neben der Funktion bei der geometrischen Ausgestaltung der Grenzfläche des permeablen Komplexes haben die vertikalen und subvertikalen Verwerfungen der jungen Bruchtektonik noch eine weitere Bedeutung für die Lokalisierung der Erzkonzentration gehabt: nämlich die Bereitung guter Wegsamkeiten für gasförmige oder flüssige Medien.

Mit den Kompetenzunterschieden zwischen den vielen spröden Gesteinen der autochthonen Serie und den meist inkompetent reagierenden Gesteinen der Decke werden weitere wichtige Voraussetzungen für die Lagerstättenbildung erfüllt, denn viele der wegbereitenden Störungen im kompetenten und permeablen unteren Stockwerk zerschlagen sich in den Decken.

Aufsteigende Thermalwässer oder Gase finden also einen Weg in die höchsten Partien des permeablen Komplexes und müssen dort verweilen, weil sie nur mühsam einen Weg durch die zwar auch zerrütteten, aber nicht gut wegsamen Gesteine der inkompetenten Decke finden (s. auch Tafel X., (3) als Beispiel für solche Situationen). Beim Verweilen und Abkühlen unterhalb der für eine Weile als Hindernisse wirkenden Tongesteine müssen die Erztransportmedien zum Abladen ihrer Schwermetallfracht gezwungen gewesen sein.

Bei einem ungehinderten Austritt der Medien aus einem unbedeckten permeablen Komplex wäre auch nicht mit einer **E r z k o n z e n t r a t i o n**, sondern vielmehr mit einer alsbaldigen **V e r d ü n n u n g** der Lösung oder mit einer Wieder- **a b t r a g u n g** der eben gebildeten Erze zu rechnen.

Ein Beispiel für die hier skizzierten Mechanismen stellt die Lagerstätte von Solforate dar (s. Tafel X., (3)), in der sich die tiefer greifenden **S t ö r u n g e n** im Deckgestein nur noch durch vererzte **K l u f t - s c h a r e n** bemerkbar machen und zu Tagesausbissen geführt haben (s.o., S. 55, d)).

Auch bei den Sb-Lagerstätten ist eine Bindung der Vererzungen an Bruchstörungen zu bemerken: in Form kleiner Erzgänge (z.B. in den Lagerstätten von Macchia Casella und San Martino sul Fiora). Im Bereich nahe dem Stauhorizont weisen die Erzkörper eine zunehmend regellosere Ausbildung auf und scheinen - von den Störungsbahnen her ausstrahlend - den, unregelmäßig angeordneten, besten Wegen gefolgt zu sein, welche in vielen Fällen ganz von den chaotisch verteilten Bereichen unterschiedlicher Löslichkeit im Calcarea

Cavernoso abhingen. ¹⁾ Die Bedeutung der durch Störungen bedingten Gesteinszerrüttung läßt sich auch durch Zahlen belegen:

- a) Aus den geologischen Karten kann man schon erkennen, daß die Orte von 50 der 79 Lagerstätten jeweils mehrere Störungen von zwei und in 35 Fällen von drei oder mehr verschiedenen Richtungen aufweisen. Aus eigenen Beobachtungen und den eingangs zitierten Quellen geht hervor, daß man in allen genauer beschriebenen Lagerstätten mehrere sich kreuzende Bruchsysteme trifft, welche auch bei nur geringen Versatzbeträgen die Urheber von Wegsamkeiten gewesen sein können.
- b) CATALDI & RENDINA 1973 haben die Prospektion auf geothermische Energie u.a. durch Ermittlung der Dichte der Photolineamente pro Flächeneinheit (gewissermaßen eine Meßeinheit für die tektonische Zerrüttung eines Gebietes) mit Erfolg betrieben. In gleicher Weise hat sich auch die Auszählung der Photolineament-km pro km² bei der Beschreibung der Lagerstätten bewährt. Hierzu wurden die von BODECHTEL 1968 aus Luftbildern gewonnenen Lineationen herangezogen. Es zeigt sich eine bevorzugte Lage der Erzvorkommen in Gebieten mit höherer Dichte der Photolineamente.

2.3.4. Strukturelle Besonderheiten der Hg-Lagerstätten-Gruppe

Mit zwei Ausnahmen (den Vorkommen von Bagni San Filippo und Selvena) liegen die Hg-Konzentrationen nicht in , sondern über den Hochstrukturen des permeablen Komplexes in anderen Gesteinen. Das Hg hat also, gewisse Barrieren überwindend, den Hauptzirkulationsraum verlassen und sich erst unter mächtigeren Stauhorizonten abgesetzt.

An den Beispielen der Lagerstätten von Bagnore und Corte Vecchia (s. Tafel X. (4) und (6)) sieht man, daß ein tektonischer Kontakt Wege zwischen dem Hauptzirkulationsraum (dort jeweils Calcare Cavernoso) und den eigentlichen Nebengesteinen der Vererzungen bereitet hat.

Demgegenüber sind a n d e r e Linsen aus denselben Gesteinen, welche in den genannten Beispielen die Erze führen, d a n n leer, wenn mächtigere unwegsame Schichtpakete eine unüberwindliche Decke zwischen den Hauptzirkulationsraum und eine Linse eines potentiellen Nebengesteines gelegt haben. Ein Beispiel hierfür zeigt die Skizze der Struktur der Höhe "La Ripa di Cellena" gegeben (s. Tafel X. (5)).

1)
Siehe Anhang A.2.1.

2.3.5. Strukturelle Besonderheiten der Sb-Lagerstätten-Gruppe

Im Gegensatz zu den Hg-Lagerstätten liegen die Sb-Vererzungen fast ausschließlich in den Gesteinen des Zirkulationsraumes selbst, und zwar, wo dessen Oberfläche nach oben weisende Beulen bildet (s. Tafel XI., (3a) u. (3b)). Nur bei direktem Kontakt (z.B. durch horizontale Bewegungen) zwischen dem permeablen Komplex und ebenfalls permeablen, bzw. durch Anlösung bald wegsam werdenden Gesteinen haben Sb-Erze Gesteine stratigraphisch oder tektonisch höher liegender Einheiten erreicht.

Beim Sb deutet sich eine geringere Mobilität (gemessen am Verhalten des Hg) an. In Übereinstimmung damit haben die Vererzungen oberhalb des Hauptzirkulationsraumes keine wirtschaftliche Bedeutung.

2.4. Wasser- und Gasaustritte im Bereich der Hg- und Sb-Lagerstätten

Ohne die im Kap. 4. im Zusammenhang mit den Hypothesen zur Bildungsweise der Hg- und Sb-Lagerstätten folgende Diskussion der für genetische Fragen bedeutsamen Wasser- und Gasaustritte vorwegzunehmen, sollen an dieser Stelle schon einige Angaben hierzu gemacht werden, um die Beschreibung der Lagerstätten zu ergänzen. Das geschieht auch im Hinblick auf die noch darzustellende Hochrechnungsmethode für Prospektionszwecke, für die auch Daten dieser Art herangezogen wurden.

2.4.1. Gasaustritte im Bereich der Hg- und Sb-Lagerstätten

Die in den Hg- und Sb-Lagerstätten oder in deren nächster Umgebung (d.h. in wenigen hundert m Entfernung) an Störungen oder Deckengrenzen austretenden Gase sind Gemenge aus CO_2 (Hauptgemengteil) und H_2S , NH_3 , sowie CH_4 . Für die in den Gruben von Solforate und Abbadia San Salvatore vorgefundenen Gase führt die Tab. 4. Beispiele an.

Zum Vergleich sind in Tab. 4. die Werte des Gasgemenges aus der in geringer Entfernung niedergebrachten Bohrung "Poggio Nibbio 2" angeführt, welche ein aus dem Stockwerk des Calcare Cavernoso kommendes Gas austreten ließ. Die Zusammensetzungen der Gase aus tieferen Bereichen ("Poggio Nibbio 2") und denen aus dem höheren Stockwerk sind ähnlich.

Jedoch sieht man an den Gasen aus der Grube Solforate einen geringeren Gehalt an den wasserstoffhaltigen Gasen H_2S , H_2 , CH_4 , NH_3 (zusammen höchstens 2,5 %) gegenüber dem Gemenge aus der Bohrung "Poggio Nibbio 2" (Summe aus

Gas-gemengenteil	Abbadia San Salvatore Einheit	Le Solforate Einh.	Bohrung Poggio Nibbio 2 Einh.
CO ₂	Hauptgemengenteil	96 % Vol(?)	93,1 % Vol.
H ₂ S	ca. 0,45 % Vol.	0,2 "	0,34 "
H ₂	n.d.	n.d.	0,54 "
N ₂	n.d.	n.d.	1,1 "
CH ₄	n.d.	2 "	3,2 "
O ₂	n.d.	1,5 "	n.d.
SO ₂	ca. 0,5 % Vol. 2000 ppm	n.d.	n.d.
Hg-Dampf	ca. 1 ppm ca. 2 mgr/m ³	n.d.	n.d.
NH ₃	n.d.	Beobachtet, ohne Zahlen- angaben.	n.d.
nicht analysierte Gemengteile		0,3 % Vol(?)	0,0 % Vol.

Tabelle 4.

Zusammensetzung der Gase aus natürlichen Austritten und aus Bohrungen -
Chem. composition of gases from natural exhalations and drillholes -
Compos. chim. di gas provenienti da fonti naturali e da sondaggi.

Quellennachweis : Abbadia S.S. : eigene Bestimmungen mit DRAEGER-
Prüfröhrchen; Le Solforate : AUTORI VARI 1971; Bohrung P.N. 2 :
BURGASSI et al. 1969.

diesen Gasen = 3,1 %). Dazu kommt bei den Gasen in der Grube noch ein
O₂-Gehalt von 1,5 %. Das deutet beides auf einen Einfluß der Atmosphäre
in Oberflächennähe. In entsprechender Weise fördert die Gasquelle von
"Acquapassante" aus der Grube von Abbadia San Salvatore ein Gas, das schon
zu gleichen Anteilen H₂S und SO₂ enthält. Nebenbei sei der dort auffällige
Hg-Gehalt von 1 ppm im Gas erwähnt.

Von den 56 bekannten Hg-Vorkommen haben 22 einen Gasaustritt in nächster
Nähe, desgleichen 8 der 24 Sb-Lagerstätten.
Gasexhalationen sind in mindestens 67 von 80 Fällen mit Hochstrukturen des
permeablen Komplexes, in 2/3 aller Fälle mit Wärmeflußanomalien und in der
Mehrzahl auch mit bedeutenden Störungen vergesellschaftet. Damit sei die
Bedeutung dieser Erscheinung im Rahmen einer multivariaten statistischen
Bearbeitung der Lagerstättensituation angedeutet.

2.4.2. Thermal-/Mineralquellen im Bereich der Hg- und Sb-Lagerstätten

In oder bei 11 der 56 Hg-Lagerstätten treten derzeit noch Mineralwässer auf natürliche Weise oder an Bohrungen aus. Die natürlichen Thermomineralquellen erreichen in tektonischen Fenstern der Autochthonserie oder an größeren Störungen die Oberfläche.

Die physikalischen und chemischen Zustandsbedingungen der Quellen entsprechen ganz dem, was im Abschnitt 1.5. als typisch für die im tieferen Grundwasserstockwerk zirkulierenden heißen Wässer bezeichnet wurde (Temperaturen von 37 - 49 °C, pH-Werte von 6,9 - 7,1, Gehalte an Hauptkationen und -anionen, sowie an H_2S). Es handelt sich bei diesen Quellen im Lagerstättenbereich also um ein mögliches Bindeglied zwischen den geothermischen Anomalien und den in deren nächster Nachbarschaft befindlichen Erzvorkommen.

In Oberflächennähe, z.B. in den Gruben, treten schon veränderte Abkömmlinge dieser Mineralwässer aus:

Man beobachtet niedrigere Temperaturen, saure pH-Werte (durch Oxidation von H_2S) und eine Ausbleichung der Nebengesteine unter Aufnahme von Fe in das Wasser.

Die Thermomineralquellen sind kurzlebige und veränderliche Erscheinungen. Das erkennt man aus dem Vergleich der von LOTTI 1893 samt Temperaturmessungen beschriebenen Quellen mit den heutigen Verhältnissen, unter denen viele dieser Quellen eine geringere Temperatur haben oder ganz versiegt sind.

Bei der Datensammlung für Prospektionszwecke kann man aber die zahlreichen Travertinvorkommen als Anzeiger früher ausgetretener Wässer des tiefen Grundwasserstockwerks verwenden, da derzeit zu beobachten ist, welche Quellen diese Travertine ablagern.

Auch bei einigen der Sb-Lagerstätten sind entsprechende Quellen bzw. nur noch die von ihnen abgesetzten Travertine anzutreffen. So dokumentieren sich in mindestens 9 von 24 Fällen Quellaustritte.

Besonders bemerkenswert sind in diesem Zusammenhang die Quellen am Grunde des Sb-Tagebaues von Tafone Sud, aus denen zugleich Gas (H_2S -haltig) und Wässer dringen und ständig frische Säume von As-Sulfiden und Metastibnit absetzen. Diese augenscheinliche Fähigkeit der Exhalationsaktivität, die

Schwermetalle in Bewegung zu halten, ist eine ermutigende Bestätigung für den Versuch, die Informationen über Gas- und Wasseraustritte für die Lagerstättenprospektion zu verwenden.

2.5. Beschreibung von zwei Beispielen aus der Hg- und Sb-Lagerstätten-Provinz der Südtoskana

Als Ergänzung der bisher in diesem Kapitel gemachten Angaben folgen zwei Beispiele für Hg- und Sb-Lagerstätten (s. hierzu die Tafeln X. u. XI.). Neben eigenen Beobachtungen sind vor allem Informationen aus den Schriften der schon am Anfang des Abschnittes 2.2.1. zitierten Autoren verwendet worden. Weitere Erzvorkommen sind im Anhang dargestellt, um das Bild zu ergänzen.

2.5.1. Miniera di Abbadia San Salvatore (Hg)

(am W-Rande des Gemeindehauptortes Abbadia S.S. gelegen, s. Tafel X., (1) u. (2)).

Mineralbestand: Zinnober, Pyrit, Auripigment; Calcit, Gips

Vererzungstypen: Imprägnationen von Rückstandssedimenten in Thermalwasser-Lösungskanälen (als wirtschaftlich wichtigster Typ), Kluftfüllungen, Imprägnationen von Karbonatgesteinen unter Verdrängung von Calcit. Die zuerst erwähnten Lösungskanäle treten - auch in anderen Lagerstätten - vor allem in besonders Karbonat-reichen Gesteinen auf: In Abbadia S.S. sind es die Gesteine der Nummulitenkalkserie. Die Kanäle durchziehen auch die darüberliegenden Trachyte.

Nebengesteine:

- a) Rückstandssedimente in den Lösungskanälen, von meist toniger, gelegentlich auch gröberklastischer Natur, dann meist schlecht sortiert und chaotisch gelagert. Beide Typen zusammen bilden durch wechselnde Abfolgen von permeablen, "Fanglomerat"-artigen, und impermeablen, tonigen Schichten im Hangenden Reicherz-"Fallen".
- b) Kalk-/ Mergelkalk-Wechselfolgen mit dünnen, tonigen Zwischenmitteln aus den liegenden und hangenden Fazies der Nummulitenkalkserie. Die Erze treten hierin in den Formen der Kluftfüllung und der Imprägnation unter Calcitverdrängung auf. Die tonigen Zwischenmittel bilden Stauhorizonte

Legende zu den Tafeln X. und XI.:

Neoautochthone Serie

- | | | | |
|---|------|---|-----------------|
|  | q | quartäre Terrassenschotter | |
|  | T | intermediäre Vulkanite des toscano-lazialen Vulkanismus | |
|  | Pli3 | grobklastische Regressions-Sedimente | } Plioz. Zyklus |
|  | Pli2 | blaugraue Beckentone | |
|  | Pli1 | grobklastische Basalsedimente | |
|  | Pli | undifferenzierbares Pliozän | |
|  | Mi | klastische Sedimente des miozänen Zyklus | |

Allochthone Ligurische Serie

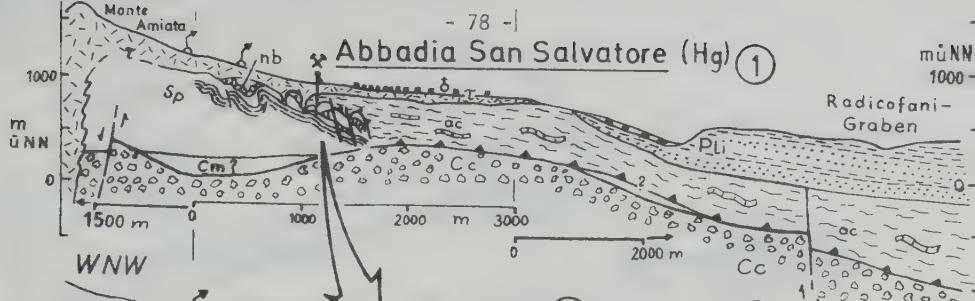
- | | | |
|---|----|---|
|  | Pf | Pietraforte- (Grauwacken-) Sandsteine, Oligozän |
|  | ac | Kreide- und Eozän-Flyschserien |
|  | gp | "Galestri e Palombini" - Serie: Schiefertone mit Mergel- und Kalksteinbänken, Unterkreide |

Autochthone Toskana - Serie

- | | | | |
|---|------|--|---|
|  | mg | Macigno- (Grauwacken-) Sandsteine, Oligozän | |
|  | ns' | Sopranummulitico-Fazies | } der Nummulitenkalkserie |
|  | nb | Bancone-Fazies | |
|  | ns | Sottonummulitico-Fazies | |
|  | sp | "Scisti policromi": Tonsteine u. Mergel, Kreide | |
|  | m | Majolica - Kalke, Tithon | |
|  | ki | Kiesel-schiefer, Malm | |
|  | mp | Posidonomya - Mergel | } Dogger |
|  | cs | Kieselknollenkalke | |
|  | Cm | Massenkalke und -dolomite, Lias | |
|  | Rhät | Avicula-Schichten: Kalke, Mergel, Tonsteine; Rhät | |
|  | Cc | Calcare Cavernoso: Kalke, Dolomite, Anhydrit; O.Trias | |
|  | V | Verrucano: Quarzite, Arkosen, Phyllite; (?) O.Trias | |
|  | Pv | "Präverrucano": Tonschiefer, Siltite, Sandsteine | |
|  | | Erzkörper (Sb = Sb ₂ S ₃ -, Hg = HgS-Erze) |  Gasaustritt |
|  | | SiO ₂ Verdrängung von Karbonaten durch Kieselsäure in Karbonatgesteinen |  Travertin |
|  | | Decken- oder Schuppengrenze |  Q. = Quelle |
|  | | geothermische Bohrung mit Dampf-Förderung | |

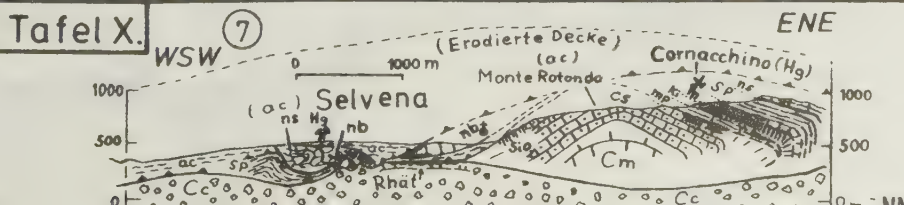
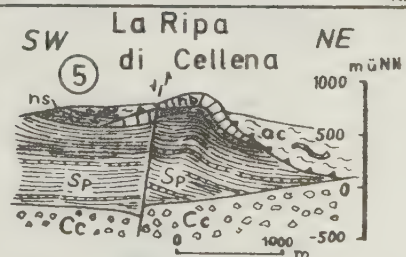
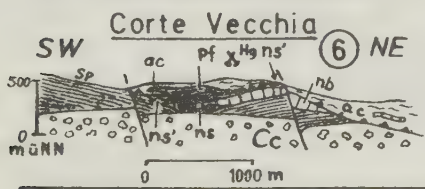
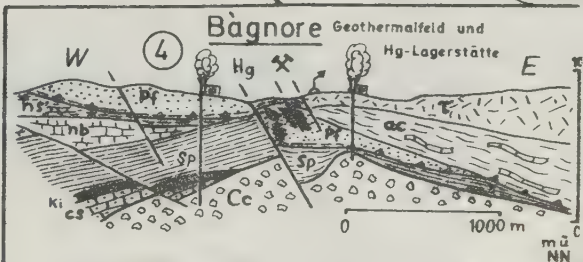
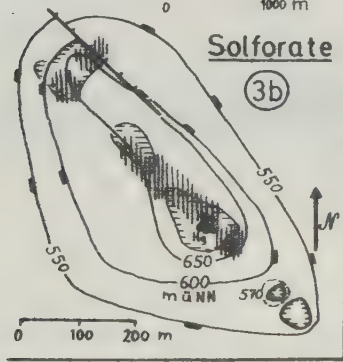
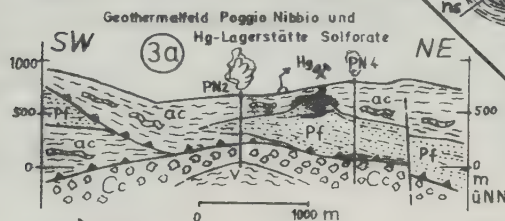
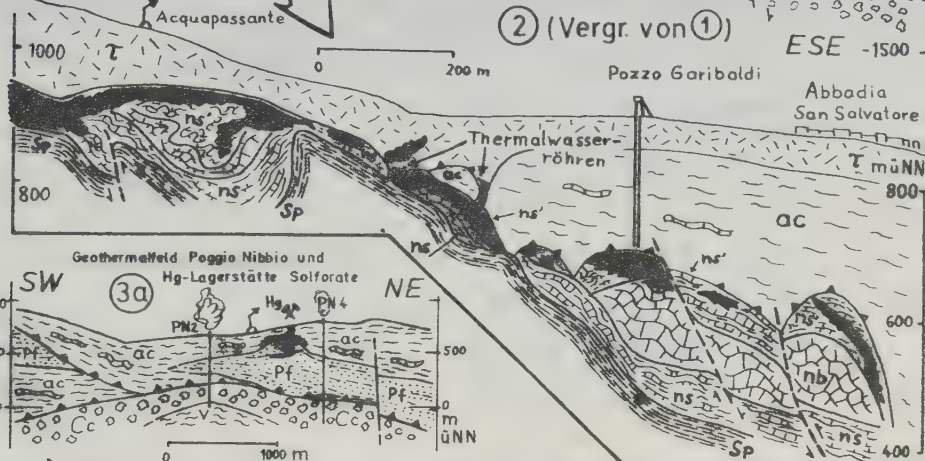
Tafeln X + XI: Geol. cross sections of typical Hg and Sb deposits of the S.Tuscan ore province.-

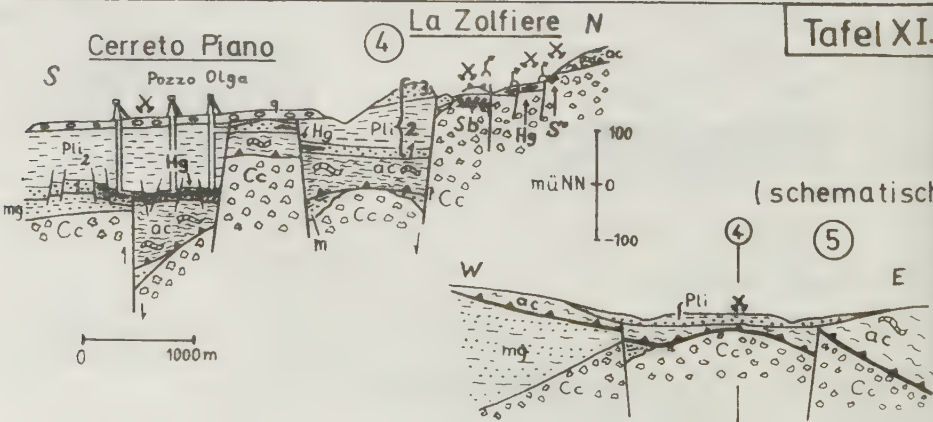
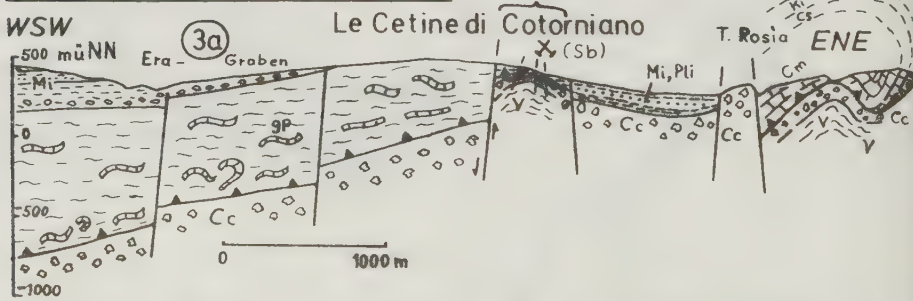
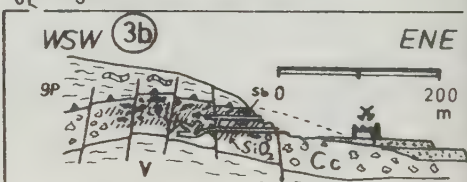
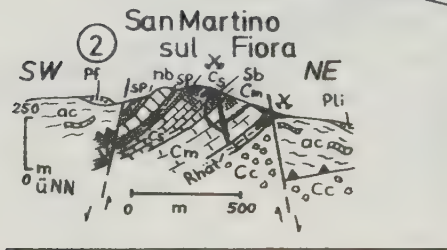
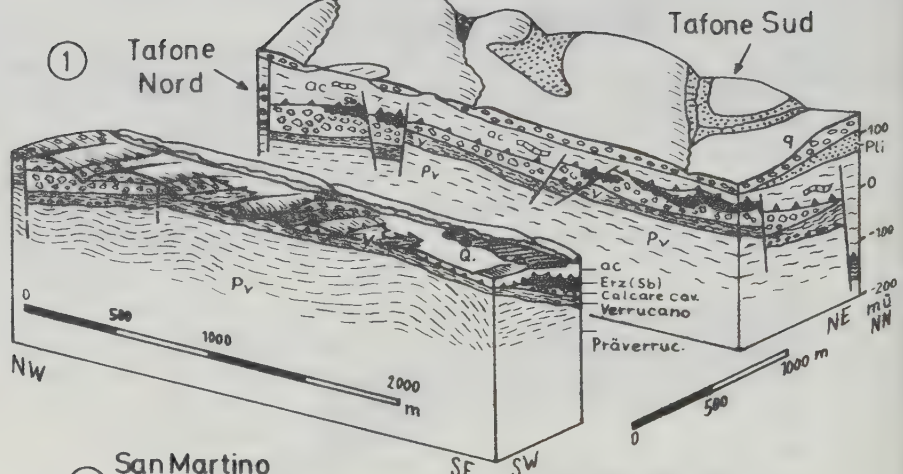
Esempi tipici dei giacimenti di Hg e Sb nella Toscana Merid.



② (Vergr. von ①)

ESE -1500





Erläuterungen und

Quellen - Nachweis für die Tafeln X. und XI.:

Tafel X.:

- Nr.1 geologischer Schnitt, gezeichnet unter Verwendung von Daten aus (1)¹⁾, plates 1, 4, u. 5 und eines Schnittes aus (2)²⁾
- Nr.2 geologischer Schnitt nach (2), verkleinert und vereinfacht
- Nr.3a geol. Schnitt, gezeichnet unter Verwendung eines Profils und Daten aus (1) und Profilen aus (2), vereinfachend
- Nr.3b Isohypsendarstellung der Oberfläche der vererzten Pietraforte-Sandsteinlinse : waagerechte Schraffur = Vererzung im Pietraforte-Sandstein, senkrechte Schraffur = Vererzungen in den Tonsteinen, schwarze Färbung = Vererzung der chaotischen Tonmassen, mit Tagesausbissen. Gezeichnet nach Figuren und Angaben bei (2).
- Nr.4 gezeichnet nach einem geologischen Schnitt in (2), mit eigenen Zusätzen
- Nr.5 gezeichnet nach einem geologischen Schnitt in (1), plate 2
- Nr.6 gezeichnet nach einem geologischen Schnitt in (1), plate 2, mit eigenen Zusätzen
- Nr.7 gezeichnet unter Verwendung von (1), pl. 1, 4, u. 5 und unter Einfügung einer vereinfachten Skizze nach einem Schnitt von (2) und nach Angaben bei ROSENLECHER 1894

Tafel XI.:

- Nr.1 geologisches Blockbild, gezeichnet unter Verwendung der geol. Karte 1:25 000 und der Profile von DESSAU et al. 1972 und der Skizzen aus (2). Eigene Zusätze betreffen die Differenzierung von Verrucano und Präverrucano, eingefügt in diese schematische Darstellung in Anlehnung an Angaben bei COCOZZA et al. 1974.
- Nr.2 gezeichnet unter Verwendung der CARTA GEOL. D'ITALIA 1:100 000, Blatt 129, Santa Fiora, sowie nach eigenen Beobachtungen
- Nr.3a u. 3b gez. u. Verw. der CARTA GEOL. D'ITALIA 1:100 000, Blatt 120, Siena und nach Daten von MOUTON 1969 sowie nach eigenen Beobachtungen
- Nr. 4 u. 5: geologische Schnitte, gezeichnet unter Verwendung der geol. Karte 1:25 000, der Profile und des Blockbildes sowie anderer Angaben von DESSAU & DE STEFANIS 1969

1) (1) = CALAMAI et al. 1970; 2) (2) = AUTORI VARI 1971

im Kleinen. Zahlreiche Spalten und ihre erzhaltigen Füllungen zeigen Übergänge zum Vererzungstyp der unter a) skizzierten Situationen.

- c) Sehr reine Kalke der massigen "Bancone"-Fazies der Nummulitenkalkserie weisen d o r t Kluft- und Imprägnationsvererzungen auf, wo die Gesteine der hangenden "Sopranummulitico"-Fazies eine verringerte Mächtigkeit haben.
- d) Die Ignimbrite des Monte Amiata enthalten an einigen Stellen ihrer Sohle schlauchförmige, vererzte Körper, vermutlich begünstigt durch die Klüftigkeit der Ignimbritdecke, die man dort allenthalben beobachtet.

Barrieregesteine: Schiefertone und Tonmergel der Scisti policromi - Folge begrenzen im Liegenden, überwiegend tonige Gesteine der O.Kreide-Flyschserie des Allochthons im Hangenden den erzführenden Komplex.

Strukturkontrolle im Großen: Die Oberkante des permeablen Calcare Cavernoso-Komplexes bildet zwischen dem Radicofani-Graben und der vermutlich Calderaartigen Einsenkung unter dem Monte Amiata eine Hochstruktur.

Strukturkontrolle im Lagerstättenbereich: Gegeneinander verschuppte und verworfene Fragmente der gefalteten Serie aus Scisti policromi und Nummulitenkalken formen eine Reihe von Kuppeln, die die Vererzung als höchste Punkte eines permeablen Komplexes aufgesucht hat. Diesem Prinzip ordnen sich auch die Erzkörper im höheren (NW-)Teil der Lagerstätten unter, wobei aber die Erhebungen der welligen Oberflächen vor dem Ausbruch der Ignimbrite als Ursache für die Kuppen anzusehen sind.

Lokale Strukturkontrolle: Vier Ereignisse haben Bruchstörungen verursacht: 1) Grabenbrüche und 2) horizontale Verschiebungen auf Flächen gleichen Streichens und Fallens, 3) die Aufblähung und 4) die spätere Einsenkung einer Magmakammer unter dem Monte Amiata. Störungen als Ergebnis dieser Vorgänge begrenzen zum einen die Körper, welche Erze aufnehmen konnten, und haben zum anderen Schwächezonen für den Aufstieg und Angriff der hydrothermalen Lösungen erzeugt, seien diese nun schon vorher bestehenden Karstspalten gefolgt, sei es, daß sie sich die Kanäle selbst gesucht und erweitert haben.

Begleiterscheinungen: Gasaustritte (s. Tabelle 4.), H₂S-haltige Quellaustritte im Grubenbereich und an der Oberfläche, Gesteinstemperaturen zwischen 40 und 50°C in Teufen um 200 m, ein anomaler geothermischer Gradient (1,5 °C/10 m) und die Nähe des sauren Vulkanismus (Förderung von mehr als 30 km³).

HYPOTHESE:

Die Erzvorkommen von Abbadia S.S. entstammen einem Leck eines der größten Geothermalsysteme der Südtoskana, direkt über einer größeren Magmakammer gelegen. Aufgrund der Bruchtektonik ist eine Verbindung der vererzten Nummulitenkalkkörper zum Hauptzirkulationsraum aus Trias/Jura-Gesteinen anzunehmen. Die Hg-Lagerstätte liegt auf einem aus dem Hauptzirkulationssystem herausführenden Ast mit nur distal entwickelten Verbindungen zur Oberfläche, wodurch die Bedingungen für Konzentration und Konservierung des Lagerstätteninhaltes erfüllt waren. Der lokal vorhandene Wärmeverrat und die gute Versiegelung des Systems haben die Aktivität lange andauern lassen.

2.5.2. Miniera di Manciano ("Tafone", Gemeinde Manciano, Sb)

Mineralbestand: Antimonit, Pyrit, Markasit und Melnikovitpyrit als mengenmäßig wichtigste Erzminerale, außerdem: (z.T. nach SCHECHTL 1976) Metastibnit, Zinnober, Metazinnabarit, Bleiglanz, Zinkblende, Auripigment, Realgar, Zinkenit ($\text{Pb}_3\text{Sb}_8\text{S}_{15}$), Jamesonit und Fahlerz; dazu als weitere Bildungen: Quarz, Chalcedon, Gips, Calcit und Baryt.

Vererzungstypen: (s. auch Fig. 7.) angegeben von oben nach unten:

- 1) Klüfte mit radialstrahligen Antimonit-Aggregaten in Mergelkalkbänken der Deckenbasis
- 2) Diffuse Erze meist feiner und feinsten (mikroskopischer) Kristallitgrößen in dunkler, tonreicher Grundmasse an der Grenzfläche Calcare Cavernoso / Flyschdecke (Losima-Typ)
- 3) Diffuse Erze im zersetzten Calcare Cavernoso (Cenerone-Typ), gelegentlich auch als strahlige Aggregate ausgebildet
- 4) Diffuse Einzelnadeln oder radialstrahlige Aggregate aus Antimonit in verkieselten "Karbonat"-Gesteinen
- 5) Brekziöser Typ, d.h. vorwiegend zerbrochene Antimonitkristalle und FeS_2 -Krusten, teils umgelagert, teils noch als Puzzle aus zusammenpassenden Kristallbruchstücken erhalten (zur Deutung s. 2.2.1., Vererzungen der Sb-Lagerstätten, f))
- 6) Antimonit in Gängen (bisher nur in Bohrungen im Liegenden des Haupt-Erzkörpers angetroffen)

Erze der Typen 2), 3) und 5) haben wirtschaftliche Bedeutung, insbesondere der in Abbau und Aufbereitung leicht zu handhabende "Losima"-Typ (2).

Metall	% Gew.	Metall	% Gew.
Fe	6 - 8	Zn	0,1 - 0,3
Sb	2,5 - 3	Hg	0,03 - 0,06
As	0,4 - 0,6	Pb	0,01 - 0,2
Al	0,5 - 0,8	Co, Ni, Tl, Bi, Cu, Mn, Ge:	} in Spuren

Tabelle 5 .

Schwermetallgehalte des Haufwerks aus der Lagerstätte von Tafone, Durchschnittswerte nach AUTORI VARI 1971 -

Metal contents of the bulk ore from the Tafone Sb mine -

Miniera di Manciano (Tafone), composizione media del grezzo.

Nebengesteine: Calcare Cavernoso und seine Zersetzungsprodukte, Brekzien an der Deckenbahn, Mergelkalke der Deckenbasis.

Barrieregestein: Die vorwiegend tonige Flyschserie (Typ "Flysch di Santa Fiora")

Strukturkontrolle: Der tektonische Tafone-Graben (s. Tafel XI., (1)) wird beiderseits von synthetischen Verwerfungstreppe eingefaßt; kleinere Horst- und Grabenstörungen gliedern ihn quer. Der Deckenschub hat die autochthone Serie im weiteren Umkreis teils ganz bis auf die liegenden Phyllite (O. Karbon und Verrucano), teils nur bis auf den Calcare Cavernoso hinab reduziert. Deshalb bestehen zwischen der phyllitischen Basis und der tonigen Flyschdecke isolierte Linsen aus Calcare Cavernoso, deren Oberseiten durch die Schräglage des Schichtpaketes an den Grabenrändern und die abschiebenden Verwerfungen ein lebhaftes Relief erhalten. Die Vererzung findet man in den Mooschollen der südwestlichen Bruchtreppe und darin wiederum bevorzugt unter nach oben gewölbten Verbiegungen der Deckenbahn, sowie in der Hochschollen der quer gliedernden Störungssysteme und auf den Bahnen dieser Verwerfungen.

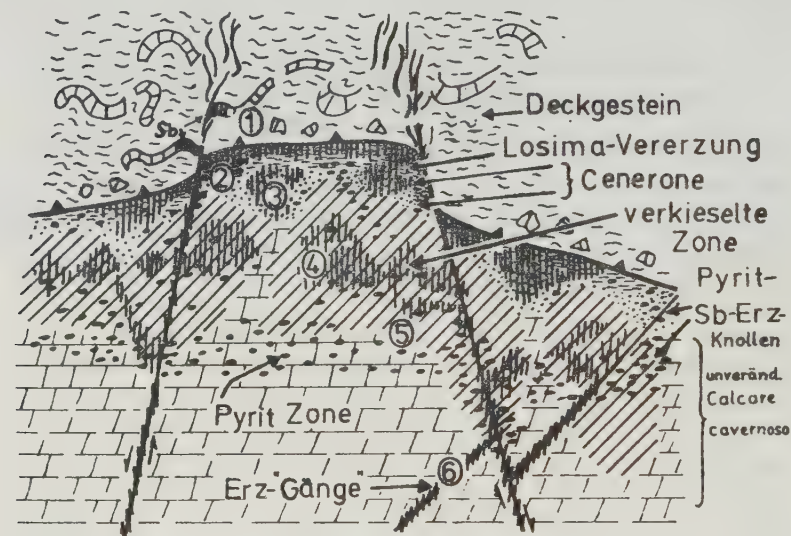
Begleiterscheinungen: Vor dem Abbau mußte man eine ausgedehnte Travertinterrasse abtragen. Auch die heute noch austretenden Gase (CO_2 und H_2S) und Wässer verdienen Beachtung als letzte Anzeichen eines weitgehend erkalteten geohydrothermalen Konvektionsystems. Besondere Beobachtungen an den heute noch Antimon transportierenden Wässern sollen weiter unten (Kapitel 4.) mitgeteilt und diskutiert werden.

2.5.3. Arbeitshypothesen über charakteristische Merkmale der südtonkanischen Hg- und Sb-Lagerstätten

Die folgende Arbeitshypothese, die sich nach der Aufnahme der lagerstättenkundlichen Informationen aus dem Arbeitsgebiet ergeben hatte, soll an dieser Stelle noch angeführt werden, damit aus dem Kapitel 3. deutlich werden kann, welche Verbesserungen mit Hilfe der mathematisch unterstützten Hypothesenprüfung möglich geworden sind.

- 1) Die Hg- und Sb-Lagerstätten haben eine deutliche Beziehung zum postorogenen Magmatismus, indem sie - wie dessen Produkte - in Gebieten spätplio- und pleistozäner Hebungen liegen, in denen zugleich auch das autochthone (tonkanische) tektonische Stockwerk weiträumige Hochstrukturen bildet.
- 2) Innerhalb einer Lagerstättenzonierung nehmen die Hg- und Sb-Lagerstätten die äußerste Zone ein, liegen also in größter relativer Entfernung von den magmatischen Körpern.
- 3) Die Hg- und Sb-Lagerstätten sind nicht schichtgebunden, sondern finden sich in Gesteinen verschiedenster Alter und Fazies, jedoch immer in oder nahe Körpern, die gewisse Anforderungen hinsichtlich einer Durchdringbarkeit für Gase oder wäßrige Lösungen erfüllen. Eine weitere Bedingung wird an ein Dach aus schwer durchlässigen Gesteinen gestellt. Hg erweist sich als das mobilere Element im Vergleich mit Sb.
- 4) Eine Beziehung des gemeinsamen Ursprungs zu den geothermischen Konvektionssystemen läßt sich anhand der folgenden Punkte zeigen:
 - a) In den Lagerstätten treten Gasgemenge (CO_2 , H_2S , CH_4) und Thermalwässer des tieferen Grundwasserstockwerkes aus.
 - b) Die Erzvorkommen liegen in Gebieten mit rezenten anomalen geothermischen Gradienten oder mit Anzeichen ehemaliger Aktivität dieser Art.

- c) Die Lagerstätten-Situation und die Geothermalfelder haben strukturelle Gemeinsamkeiten, was die zugedeckten Hochstrukturen aus permeablen Gesteinspaketen und die intensive tektonische Zerkümmung anbelangt.



-  "Barriere"- oder "Deckgestein", meist tonige Gesteine mit einzelnen Mergel- oder Kalksteinbänken
-  unveränderte Kalk- oder Dolomitgesteine (z.B. Calcare cavernoso)
-  Antimonit-Vererzungen
-  zersetzte Karbonatgesteine (z.B. "Cenerone" = Dolomitgrus)
-  Bezirke mit Verdrängung von Karbonaten durch Kieselsäure
-  Pyrit- / Markasit - Vererzung
-  Störungen, mit Antimonit-Calcit - Gängchen
-  Deckengrenze (Überschiebungsbahn mit tekton. Brekzie)
-  Residualtone ("Losima")

Fig. 7 .

Anordnung der Vererzungstypen in den Sb-Lagerstätten, schematische Darstellung unter Verwendung von Angaben bei DESSAU et al. 1972 -

Spatial distribution of various types of antimony mineralization -
Distribuzione spaziale dei vari tipi di mineralizzazione antimonifera

2.6. Vergleich der südtoskanischen mit anderen Hg- / Sb- Lagerstätten - Provinzen

Eine ganze Reihe von Hg- und Sb-Lagerstätten anderer Länder und Kontinente ist den Erzvorkommen der südtoskanischen Provinz vergleichbar. Man stößt beim einschlägigen Literaturstudium auf Übereinstimmungen hinsichtlich der :

- Lagerstätten-Inhalte
- Mineralparagenesen
- Erzausbildungsweisen
- Permeabilitätseigenschaften der Nebengesteine
- Wechselwirkungen zwischen erzbringenden Agentien und Nebengesteinen
- oftmals belegbaren Verknüpfung mit hydrothermalen Oberflächen - Manifestationen
- strukturellen Einflußgrößen

und kann dann die Gruppe der *e p i g e n e t i s c h e n* Hg- und Sb-Vererzungen charakterisieren. Durch diese Bezeichnung soll auch ausgedrückt werden, daß in diesem Zusammenhange die polymetallischen, Grauspießglanze und andere komplexe Sulfide führenden Lagerstätten fortgelassen werden können, weil es sie in der Toskana nicht gibt. Die eben erwähnte Vergleichbarkeit der überwiegend als Zinnober- oder Antimonit-Vorkommen ausgebildeten Lagerstätten verleiht der im Kapitel 4. unternommenen Untersuchung der möglichen lagerstättenbildenden Prozesse eine über das Arbeitsgebiet hinausreichende Bedeutung und Aussagekraft.

Die Gruppe der *s c h i c h t -* und *z e i t - g e b u n d e n e n* Hg-, Sb- (und W-) Lagerstätten muß man als *s y n g e n e t i s c h e* Bildungen ganz von den *e p i g e n e t i s c h e n* trennen, auch wenn sich bei der erstgenannten Gruppe Beispiele für epigenetische Überprägungen finden. Die syngenetischen Vorkommen treten oft, jedoch nicht notwendigerweise immer, in epimetamorphen paläozoischen Serien aus Quarziten, graphitführenden Chlorit- und Serizitschiefern sowie aus Kalkglimmerschiefern, Marmoren, Grauwacken, Porphyroiden und Metatuffiten bestehen, auf. Während späterer Metamorphosen und tektonischer Phasen eingetretene Mobilisationen haben die Schichtbindung nicht aufgehoben (Beispiele bei : BERGMANN 1968; HÜLL 1966; LAHUSEN 1969; MAUCHER 1965 u. 1976; MAUCHER & HÜLL 1968; SAUPÉ 1967).

Oft ist allerdings diese Schichtbindung zunächst nicht erkannt oder nicht in Betracht gezogen worden (HERRMANN 1947; HIESSLEITNER 1947) oder nicht unbestritten geblieben (POLEGEG 1971). Nicht nur das Auftreten von W-Mineralen sondern auch weiterer Erzminerale und verschiedener Neben- und Spurenelemente lassen auf jeden Fall auf Bildungsbedingungen schließen, die von denen der rein epigenetischen Lagerstätten verschieden gewesen sein müssen (vgl. HÖLL 1966).

Aus den folgenden Absätzen sollen die gemeinsamen Merkmale der epigenetischen Hg- und Sb-Lagerstätten deutlich werden.

Altersstellung : Die Bildung dieser Vererzungen fällt überwiegend in den Zeitraum Spätmesozoikum bis Känozoikum, wobei wiederum die Erdneuzeit vorherrscht. Die Wirtsgesteine können viel höhere Alter haben (s. Tabelle 2d. und vgl. Kapitel 1.). Die zeitliche Häufung im jüngsten Abschnitt der Erdgeschichte dürfte ganz einfach auf der oberflächennahen Lage der epigenetischen Hg- und Sb-Vererzungen beruhen, wegen der sie nach geologisch kurzen Zeiträumen durch Erosion oder sedimentäre Bedeckung der Beobachtung entzogen werden.

Mineralbestand und -paragenesen : Aus der Übersicht der in epigenetischen Hg- und Sb-Lagerstätten und -Mineralisationen vorgefundenen Minerale (Tab. 3 b.) kann man erkennen :

- Hg und Sb treten nicht gemeinsam als H a u p t gemengteile der Erzparagenesen auf.
- Pyrit, Markasit und As-Sulfide sind sehr häufige Begleiter der Hg- und Sb-Vererzungen (wobei die Eisensulfide die Hg- und Sb-Mineralen mengenanteilmäßig übertreffen können).
- Andere Sulfide spielen ganz untergeordnete Rollen.
- Bei den Gangarten überwiegen SiO_2 (Quarz, Chalcedon und opalartige Varietäten) und Calcit.
- Andere Karbonate, die Sulfate und Fluorit spielen Nebenrollen.
- Bei Hg- Vererzungen in reinen Karbonatgesteinen findet man Beispiele für monomineralische Erze (Erzbildungen vom Typ der Karbonat-verdrängenden Imprägnationen in Lagerstätten der Südtoskana : Abbadia San Salvatore, Catàbbio u.a.; Vellacher Kotschna, Südkärnten, POLEGEG 1971).

Ein Vergleich der Tabellen 3. und 3a. zeigt, daß sowohl die epigenetischen Hg- und Sb-Lagerstätten des Arbeitsgebietes als auch diejenigen anderer Provinzen eine große Vielfalt an Mineralgesellschaften enthalten können, was die vollständige Erfassung der Nebengemengteile anbelangt, daß aber trotz dieser Bandbreite an Erscheinungen zwischen den beiden Gruppierungen (Arbeitsgebiet / andere Provinzen) **k e i n e** Trennung vorgenommen werden muß.

Nebengesteine : Die Tabelle 2 d. enthält eine Reihe von Beispielen mit sehr unterschiedlichen Nebengesteinen (vgl. hierzu auch Tab. 2a. - c.). Die Gemeinsamkeit der Nebengesteine ist die Permeabilität, die primärer (Sandsteine, Rauhwacken-Karbonate) oder sekundärer Natur (Klüftung von Sandsteinen, Kalken, Dolomiten, Vulkaniten, Serpentin bzw. deren Brekzierung) sein kann. Bei der Erörterung des zweiten Falles weisen die Bearbeiter immer wieder auf die Bedeutung von krassen tektonischen Kompetenzunterschieden hin, die zur Wegsamkeit für vererzende Medien entscheidend beigetragen haben (s.die zum Stichwort "Strukturkontrolle" angeführten Zitate). Die inkompetenten Gesteine scheinen zugleich als impermeable Barrieren gewirkt zu haben, sodaß man Hg in kleineren Mengen, Sb gar nicht in Siltiten oder Tonsteinen antrifft, wobei dann auch Hg nur geringe Wege zurückgelegt hat.

Zur Erzausbildung : Auch in anderen Provinzen epigenetischer Hg- und Sb-Lagerstätten findet man die in den vorangegangenen Abschnitten dieses Kapitels geschilderten Vererzungsformen :

- Karbonatverdrängung entlang von Klüften, als Imprägnationen in Form von Aderchen oder diffus oder als "Taschen" (Beispiele : New Almaden District, Kalifornien (Hg), BAILEY & EVERHARDT 1964; Vellacher Kotschna, Südkärnten (Hg), POLEGEG 1971; Area de San José, Mexico (Sb), REYNA 1956; Red Devil Mine, SW-Alaska (Hg), MACKEVETT & BERG 1963).
- Verkieselung und Erzabsatz unter gleichzeitiger Zersetzung und Verdrängung silikatischer und karbonatischer Nebengesteine (Vererzungen in Dolomiten, Kalken und Diabasgängen (Hg) in SW-Alaska, SAINSBURY & MACKEVETT 1965; in Kalken und Basaltgängen (Hg) im Terlingua-Distrikt, Texas, YATES & THOMPSON 1959; Red Devil Mine, Hg in zersetztem Quarz-Basalt, SW-Alaska, MACKEVETT & BERG 1963; Hg in verkieselten und calcifizierten Serpentiniten, New Almaden, BAILEY & EVERHARDT 1964).

Erz	Nebengestein der Vererzung	Alter des N.	Impermieables Barrieregestein	Alter des B.	Alter der Vererzung	Geographische Angaben zur Lage	Informations- quelle
Sb	Kalkstein	Trias	Schwarzschiefer	ohne Angabe	?alpid.?	Zajača-Kostajnik, Westserbien	HERRMANN 1947
Sb	Kalkstein	Jura	Tonstein+Ton	Kreide - Tertiär	Quartär	S. Martino sul Fiora, S.Tosk.	
Sb	Kalkstein	Kreide	ohne Angabe	ohne Angabe	oh. Angabe	Area de San José, Mexico	REVNA 1956
Hg	Kalkstein	Eozän	Tonstein + Ton	Tert.-Quart.	Quartär	Corte Vecchia, Südtoskana	LOTTI 1903
Hg	Kalkstein	Karbon	Tonschiefer	ohne Angabe	oh. Angabe	Sowjetunion, ohne nähere Lokalitätsangaben	CHIA-JUNG- CHUNG 1962
Sb	" "	"	" "	" "	" "	" "	" "
Hg	Kalkstein	U.-Kreide	Mergel + Tonschfr.	Tertiär	Tertiär	Terlingua, S.-Texas, USA	(YATES & THOMPSON
Hg	Dolomit	? Silur ?	toniger Flysch	ohne Angabe	oh. Angabe	SW-Alaska, (SAINSBURY & MACKEVITT	1959
Sb	Dolomit	ohne Angabe	Phyllit	ohne Angabe	?alpid?	Altschar, Mazedonien	1965
Sb	Dolomit	Trias	Tonstein	Tertiär	Quartär	Tafone, Südtoskana	HERRMANN 1947
Hg	Dolomit	Trias	ohne Angabe	ohne Angabe	unbekannt	Vellacher Kotschna, S.-Kärnten	POLEGEG 1971
Hg	Sandstein	? Perm ?	toniger Mylonit	unbekannt	unbekannt	" " Österreich	" "
Hg	Sandstein	Kreide	Tonstein	0. Kreide	Quartär	Solforate, Südtoskana	" "
Hg	Sandstein	Pennsylv.	ohne Angabe	ohne Angabe	oh. Angabe	Arkansas, USA	ROSS 1942
Hg	Serpentin	0. Kreide	Tonschiefer	Tertiär	U. Pliozän	New Almaden, Kalifornien	BAILEY & EVERHARDT
Hg	Diabas	Kreide	toniger Flysch	Kreide	(Mioz./Plioz.	Red Devil Mine, Alaska	(MACKEVITT & BERG 1964
Hg	Trachyt	Quartär	Trachytzersatz	Quartär	Quartär	Abbadia S. Salvatore, S.-Tosk.	1963
Sb	Diabas	ohne Angabe	Tonschiefer	ohne Angabe	oh. Angabe	Martigné, Bretagne, Frankr.	STUTZER 1907

Nebengesteine epigenetischer Hg- und Sb-Lagerstätten in verschiedenen Erzprovinzen - Host rocks of epigenetic Hg-/Sb-deposits from various ore provinces - Rocce incassanti di giacimenti epigenetici di Hg e Sb, esempi da varie "province" di giacimenti sono messi al confronto con degli esempi provenienti dalla Toscana Meridionale.

Tabelle 2 d.

X = mengenmäßig bedeutendes Gemineteil + = akzessor, Mineral	Name der Lagerstätte	Zinnober															Informations- quelle										
		Metazinnabazit	Hg (elementar)	Hg - Chloride	Hg-Tetraedrit	Antimonit	As - Sulfide	Arsenikies	Pyrit/Markasit	Kupferkies	Bornit	Zinkblende	Bleiglanz	Hämatit	Goethit	Au (elementar)		SiO ₂	Calcit	Dolomit	Ankerit	Magnetit	Fluorit	Baryt	Colcestin	Tomminerale	Schwefel (el.)
	New Almaden ¹⁾	X	X			+		X	+	+	+	+				X	X	X		X							BAILEY & EVERHARDT 1964
	Red Devil Mine ¹⁾	X				+	X									X	X							X			MACKEVETT & BERG 1963
	SW-Alaska, Synopsis	X				+	X	X					X	X		X	X	X	X					X			SAINSBURY & MACKEVETT 1965
	Abbadia S. Salvatore(S)	X					+									X	X							X			
	Terlingua ¹⁾	X	X	X				X								X											YATES & THOMPSON 1959
	Cerroto Piano (S)	X						X																			
	Vellacher Kotschna ¹⁾	X																									POLEGEG 1971
	Sowjetunion ²⁾	X	X		+		+	X								X	X					X	+				CHIA-JUNG-CHUNG 1962
	Monte Labbro (S)	X						X	X																		AUTORI VARI 1971
	Sulphur Banks, Calif.	X	X		+			X	X							X									X		DICKSON & TUNELL 1964
	Cordero Mine, Humboldt Cty., Nevada	X						X	X							X	X					+		X			TUNELL 1964
	Steamboat Springs/Nev.	+			X	X		X	X								X										DICKSON & TUNELL 1964
	Martigné, Bretagne				X	X	+	X	+							+	X										STUTZER 1907
	Sowjetunion ²⁾				X	X	+	X	X							X	X	X	X			X					CHIA-JUNG-CHUNG 1962
	Tafone (S)	+	+		X	X	+	X	X				+			X	X	X					+				X'SCHECHTL 1976
	San Martino sul Fiora(S)				X	X							+			X	X	X				X			+		
	Cetine di Cotorniano (S)				X	X		X	X							X	X	X					+		+		

1) genauere Lokalisation s. Tabelle 2 d. 2) ohne genauere geogr. Angaben (S) Südtoskana, s. Lokationsverzeichnis i. Anh. Tabelle 3 a. Mineralbestand von epigenetischen Hg- und Sb-Lagerstätten aus verschiedenen Erzprovinzen -

List of minerals occurring in epigenetic Hg-/Sb-deposits from various ore provinces - Elenco dei minerali trovati nei giacimenti epigenetici di Hg e Sb in varie "province" di giacimenti del mondo.

Tabelle 3a.

- Kluftfüllungen und Füllungen von Ruschelzonen mit oder ohne Calcit (New Almaden; Vellacher Kotschna, Hg in Sandsteinen und Dolomiten, POLEGEG 1971; Hg in Sandsteinen in Arkansas/USA, ROSS 1942; Terlingua, Hg in Kalten, Sandsteinen und Basalten, YATES & THOMPSON 1959; Red Devil Mine (Hg), Zitat s. oben).
- Thermalwasser-Aufstiegsröhren, gefüllt mit Schutt und Residualton (genannt "breccia pipes" und den "imbuti trachitici" von Abbadia San Salvatore vergleichbar, beschrieben von YATES & THOMPSON 1959 in Terlingua, Texas).

Strukturkontrolle : Zur Bildung der hier interessierenden epigenetischen Lagerstätten tragen alle diejenigen strukturellen Gegebenheiten bei, die eine nach oben gerichtete Wanderung flüssiger oder gasförmiger Medien erleichtern, solange es dabei nicht zur anschließenden Dispersion der Schwermetall-Lösungen kommt. Daher führen viele Beschreibungen solcher Lagerstätten zahlreiche kleinere und größere Störungen an, die zur hydraulischen Wegbereitung geführt haben. Immer wieder betonen die Bearbeiter die offenbar größere Fähigkeit von Bruch- und Zerrspalten zweiter und dritter Ordnung (Fiederspalten u.ä.), die eben genannten Funktionen für längere Zeit zu erfüllen (z.B. ROSS 1942 in einer Synopse amerikanischer Hg-Lagerstätten; BAILEY & EVERHARDT 1964 über den Hg-Distrikt New Almaden; SAINSBURY & MACKEVETT 1965 in ihrer Übersicht über Hg-Vorkommen in SW-Alaska).

Auf diese Weise permeabel gewordene oder primär permeable (poröse) Gesteinskörper können im lateralen und vertikalen Kontakt mit impermeablen Formationen verschiedene Typen von "Fallen" (im Sinne der bekannten "strukturellen Erdölfällen") bilden und dadurch günstige Orte für den Absatz epigenetischer Erze schaffen :

- Horststrukturen
- Antiklinalen, oft durch Heraushebung an Bruchstörungen überhöht (THOMPSON 1954; YATES & THOMPSON 1959; MACKEVETT & BERG 1963)
- Achsenverbiegung bei Antiklinalen, wodurch die migrierenden Medien fokussiert werden können (THOMPSON 1954; CIA-JUNG-CHUNG 1962)
- Schlotartige Gebilde, z.B. geklüftete Serpentin-Stöcke oder Diabas-Gänge, die in tonigen Flyschserien stecken, Störungsüberkreuzungen in spröden Gesteinen oder steilstehende Ruschelzonen (ROSS 1942; MACKEVETT & BERG 1963; BAILEY & EVERHARDT 1964; POLEGEG 1971).

Auch bei der strukturellen Parametern bestehen also wichtige Übereinstimmungen zwischen den Hg- und Sb-Lagerstätten verschiedener Erzprovinzen.

2.7. Überblick über die bisher für die Prospektion auf Hg- und Sb-Lagerstätten in der Südtoskana angewandten Methoden

Nach der Entdeckung der ersten Hg- und Sb-Lagerstätten aufgrund von Tagesausbissen hat man sich die Hg-Aureolen beider Typen zur Auffindung weiterer Vorkommen zunutze gemacht. Sowohl Böden, als auch Oberflächengewässer und deren klastische Sedimente weisen in der Nähe der Erzvorkommen erhöhte Hg-Gehalte auf (Zitate hierzu folgen in den anschließenden Abschnitten). Solche Methoden der geochemischen Prospektion werden durch eine stärker konzeptorientierte Prospektion nicht überflüssig, sondern dienen dabei vielmehr zur raschen Überprüfung von als höffig angenommenen Gebieten, bevor man mit den aufwendigeren Aufschlußbohrungen beginnt. Es war auch ein Ziel im Rahmen der vorliegenden Arbeit, die erarbeiteten Konzepte anhand von solchen Prospektionsdaten zu prüfen, seien es bereits bekannte, seien es neu gewonnene Werte.

2.7.1. Hg-Gehalte von Oberflächenwässern

Eine Methode zur verlässlichen Hg-Bestimmung in oberirdischen Wässern (DALL'AGLIO & GRAGNANI 1966) hat Aufschlüsse über die Hg-Gehalte von Bach- und Flußwässern ermöglicht. DALL'AGLIO 1966 führt Werte zwischen 0,0 und 136 ppb an (bei einer Nachweisgrenze von 0,02 ppb), von 84 Entnahmepunkten auf einer Fläche von ca. 10 000 km². Die Karten mit diesen Ergebnissen bestätigen die schon mittels der Sedimentproben gewonnenen Erkenntnisse: Die Gebiete, in denen Hg-Vorkommen liegen, treten deutlich hervor. Weitergehende Ergebnisse sind aufgrund der geringen Probenzahl nicht zu erhalten gewesen.

Die Proben müssen bei dieser Methode überall zur gleichen Zeit entnommen werden, um durch eine möglichst gleich starke Wasserführung der Gerinne vergleichbare Ergebnisse zu gewährleisten. Dies und der apparative Aufwand schließen eine Anwendung dieser Methode für Kampagnen durch nur wenige Personen aus.

2.7.2. Regionale Prospektion auf Hg mittels Proben aus Alluvionen

Hg-Bestimmungen an Bachsedimenten aus dem Arbeitsgebiet gestatten - bei relativ geringem Arbeitsaufwand - Aussagen über das mögliche Auftreten von Hg-, Sb-, "Mischsulfid"- oder massiven Kieslagerstätten sowie von ak-

tuellen oder fossilen geothermischen Anomalien in den Liefergebieten dieser Sedimente.

Die Orte mit derartigen Lagerstätten oder mit erhöhtem Erdwärmefluß zeichnen sich durch Hg-Aureolen aus, die sich auch in Bachsedimenten feststellen lassen.

Das zeigen insgesamt 897 solcher Hg-Bestimmungen (sowie 544 Bodenproben, s. 2.7.3.) aus dem ganzen Arbeitsgebiet.

Für den hier interessierenden Fall liegt die Bedeutung dieser Methode in ihrer Möglichkeit, groß- und kleinräumig Anhaltspunkte über die Anordnung von Hg-, Sb- und anderen Lagerstätten zu geben, die nach dem in 2.5.3. u. 3.4.3. dargelegten Konzept an geothermische Anomalien geknüpft zu sein scheinen. Das Konzept und die daraus abgeleiteten höffigen Gebiete kann man auf diese Weise einer ersten Prüfung unterziehen.

Mitarbeiter des "Laboratorio Geominerario" (des Staatl. Ital. Forschungsinstitutes CNEN, Casaccia bei Rom) haben 1965/66 in der Toskana insgesamt 981 Fluß- und Bachsedimente u.a. zur Bestimmung des Hg-Gehaltes gesammelt (DALL'AGLIO et al. 1966). 586 Entnahmepunkte entfallen auf das hier betrachtete Arbeitsgebiet, was einer mittleren Dichte von 1 Probe / 22,4 km² entspricht. Diese Ergebnisse (zusammen mit 311 neu genommenen Proben,¹⁾ s. u.) gestatten Aussagen über Gebiete ohne bisher bekannte Hg- und Sb-Vorkommen, von denen gewisse Gebietsteile nach den im nächsten Kapitel diskutierten Hochrechnungen durchaus höffig sind. Die bei der das vorhandene Netz verdichtenden (auf 1 Probe / 15 km²) Probenahme erhaltenen Ergebnisse bestätigen die schon von DALL'AGLIO et al. 1966 und von den AUTORI VARI 1972 unternommenen Interpretationen solcher Meßwerte. Aus verstreuten Einzelanomalien und 13 größeren Anomaliegebieten mit dichter Besetzung durch Proben mit höheren Hg-Gehalten erkennt man folgende Zusammenhänge :

- Distrikte mit Kies- und "Mischsulfid"-Lagerstätten (meist schwächere Anomalien)
- geothermische Anomalien
- Gebiete mit großen *Travertinterras*sen , also fossile geothermische Anomalien
- Gebiete mit Hg- und Sb-Lagerstätten ²⁾
- horstartige Aufbrüche der mesozoischen Karbonatserie

1) Unter Verw. frdl. überlassener Werte von SCHECHTL 1976 u. DIETERLE 1977

2) Proben aus Gebieten mit Verunreinigungen durch Bergbau usw. sind in solche Betrachtungen natürlich nicht eingegangen !

- Aufschlußgebiete von grobklastischen Sedimenten an der Pliozänbasis unter Tonschichten (Lagerstättensituationen wie in A.2.2.1.6.)

fallen häufig durch Hg-Anomalien in Bachsedimenten auf.

DALL'AGLIO et al. 1966¹⁾ haben ihre Ergebnisse in 5 Gruppen eingeteilt (s. Tab. 6.). Dieser Einstufung und Bewertung folgend kann man mit Hilfe der neuen und alten Hg-Bestimmungen Aussagen über die Umgebung fast aller Hg- und Sb-Vorkommen machen (s. Tab. 6., z. Probenahme und Meßmethodik s. A.2.4.).

Hg-Gehalte der Bachsedimente in ppm	Kumulation der rel. Häufigkeit (*) (**)	Bewertung	bei Hg- Lagerstätten zutreffend in %	bei Sb- Lagerstätten zutreffend in % aller Fälle
(1) 4,5	98 — 94	deutliche Anomalie mögliche Anomalie	38	9
(2) 0,9 - 4,5	90 — 90		32	4
(3) 0,4 - 0,9	85 — 82		5	26
(4) 0,2 - 0,4	75 — 69		13	40
(5) 0,2		Schwelle Background	5	17
(6) keine verlässliche Information verfügbar :	7			2

*) Ergebnisse von DALL'AGLIO et al. 1966, **) Ergebnisse aus eigenen Werten, a. SCHECHTL 1976, und DIETERLE 1977.

Tabelle 6.

Hg-Gehalte der Bachsedimente in der Umgebung von Hg- und Sb-Lagerstätten - Hg contents of stream sediments from the areas surrounding Hg- and Sb-deposits of S. Tuscany - Tenori di Hg osservati nei sedimenti alluvionali provenienti dalle zone limitrofe delle mineralizzazioni di Hg e Sb.

Bei den nicht durch Hg-Anomalien nachweisbaren Erzvorkommen (Zeile (5) der Tabelle 6.) handelt es sich ausschließlich um wirtschaftlich unbedeutende Mineralisationen. Den für alle anderen Vererzungen gegebenen Zusammenhang mit Hg-Anomalien illustriert auch die Fig.10. . Daraus soll auch deutlich werden, daß höffige Gebiete aufgrund von Hg-Bestimmungen in Alluvionen bewertet werden können.

¹⁾ Diese haben folgende Methode angewendet : spektrograph. Best. des Hg nach Anreicherung in der Gasphase, bei einer Nachweisgrenze von 0,02ppm.

Als Gesamtergebnis sind 43 neue Anomalien zu verzeichnen. Deren knappe Hälfte erhält dadurch besondere Bedeutung, daß jeweils mehrere Entnahmepunkte mit erhöhten Hg-Gehalten sich gruppieren. Das heißt : Aus Arealen, die mehrere km² groß sind, stammen nur anomale Proben. Als " neue " Anomalien sollen hier nur diejenigen gelten, deren hohe Hg-Gehalte n i c h t durch b e r e i t s b e k a n n t e Hg- oder Sb-Lagerstätten zu erklären sind. 30 dieser neuen Anomalien liegen in Gebieten, die sich bei den weiter unten (s. 3.5. u. 3.6.) abzuhandelnden Höffigkeitshochrechnungen als besonders interessant herausgestellt haben.

Diese Übereinstimmung zwischen den Hochrechnungsergebnissen und den Geländebefunden ist nach entsprechender statistischer Prüfung als signifikant anzusehen. Darüberhinaus zeigen auch Detailuntersuchungen durch sehr dicht (1 - 2 Proben/km²) besetzte Netze und durch Bodenproben-Profile in der Nähe bekannter Hg- und Sb-Lagerstätten sowie zugleich dort errechnete hohe Höffigkeitskennwerte, daß diese Methoden der geochemischen Prospektion für die Auffindung neuer Hg- und Sb-Vorkommen erfolgversprechend sind.

2.7.3 Probenahme (zur Hg - Bestimmung) in Böden und Quellabsätzen

Bei der Bestimmung des Hg-Gehaltes von Bodenproben haben sich mehrere neue Anomalien gezeigt (Definition der 'neuen' Anomalie s. voriger Abschnitt).

Die Untersuchung von Quellabsätzen hat dagegen keine Resultate zutage gebracht, die es geraten erscheinen ließen, solche Arbeiten im größeren Umfang fortzusetzen.

Die Untersuchung von Bodenproben auf den Hg-Gehalt verhilft zu ersten Aussagen über die Höffigkeit auf Hg- und Sb-Vererzungen in der Umgebung der Entnahmestelle. Die Häufigkeit, mit der sich solche Erzvorkommen durch Hg-Aureolen zu erkennen geben, ist schon im vorangegangenen Abschnitt erwähnt worden. Solche Effekte machen sich jedoch bei den Quellabsätzen (Kalk-/Gips-Travertine, Kieselsäurebildungen, tonige Residualsedimente) nicht in signifikanter Weise bemerkbar. Hierfür zutreffende Erklärungsmöglichkeiten werden in den Abschnitten 4.1.2. (S. 134) und 4.1.3. (S. 148/149) diskutiert. Quecksilber-Gehaltsbestimmungen aus 22 verschiedenen Travertinvorkommen und anderen Quellabsätzen (18 eigene Proben und 4 von H.P. SCHECHTL frdl. zugänglich gemachte Ergebnisse) zeigen in 6 Fällen Werte von 0,4 - 1 ppm. Jedoch gestatten weder der Umfang dieser Informationen noch die Häufigkeitsverteilung der Werte irgendwelche Schlußfolgerungen.

Hingegen sind die Resultate der Bodenbeprobung positiv zu bewerten (s. auch A.2.4.1.): Die Soc.Mercurifera Monte Amiata S.p.A. hat laut frdl. mündl. Mitteilungen durch Herrn Dr. S. GHERARDI in der Umgebung der Hg-Lagerstätten Solforate, Siele und Montebuono mit gutem Erfolg durch Boden-Probenahme exploriert.

25 Bodenproben-Profile mit insgesamt 544 Proben haben DIETERLE 1977, SCHECHTL 1976 und der Verfasser angelegt, um eine Reihe von Hochrechnungen der Höffigkeit auf Hg- und Sb-Vorkommen zu prüfen. Anomale Hg-Gehalte haben sich 12 Profilen gezeigt. Bei der deutlich überwiegenden Mehrzahl der Profile mit anomalen Hg-Gehalten korrespondiert ein solcher positiver Befund mit hohen Höffigkeits-Kennwerten für das Entnahmegebiet. Es ist also eine ermutigende Übereinstimmung zwischen vorausberechneten und anhand von Geländebefunden ermittelten Ergebnissen festzustellen.

Es gilt dies für Orte, die anhand des Verzeichnisses und der Karte im Anhang (A.5.) zu finden sind : 15, 18, 31, 35, 49, zwischen 25 u. 58 und bei der Ortschaft Semproniano. Ein Vergleich dieser Lokationen mit den Tafeln IV. - IX. zeigt, daß die an diesen Orten festgestellten Anomalien mit den Folgerungen aus der Arbeitshypothese in Einklang stehen und daher weitere Beachtung verdienen. Besonders hervorzuheben sei, daß die meisten dieser Anomalien Parallelen in hohen Hggehalten der Bachsedimente der selben Gebiete finden.

3. Statistische Untersuchungen an Parametern der Hg- und Sb-Lagerstätten

3.1. Zielsetzungen der statistischen Untersuchungen

Die statistische Bearbeitung aller systematisch erfaßten Informationen über die Hg- und Sb-Lagerstätten, sowie über die geothermischen Begleitphänomene der Südtoskana dient vor allem zur Antwort auf die folgenden zwei Fragen:

- 1) Welche variablen Kenngrößen beschreiben diese Lagerstätten zuverlässig ?
- 2) Wo ist mit der Auffindung von weiteren Lagerstätten gleichen Typs in der von gleichbleibenden geologischen Grundzügen geprägten Region zu rechnen ?

Das erste Ziel hat man erreicht, wenn man:

- aus der Vielfalt der verfügbaren Informationen diejenigen auszuwählen weiß, die signifikante Aussagen über die Ausbildungsweise der Lagerstätten zulassen,
- wenn aufgrund der systematisch erfaßten Informationen ein objektives statistisches Testverfahren die genetischen Arbeitshypothesen zuverlässig prüfen, bestätigen oder korrigieren kann,
- wenn man aufgrund des statistischen Prüfverfahrens Aufschlüsse über die Aussagekraft der einzelnen Meßgrößen erhält und Hilfen zur Reduzierung des Umfangs der Datenaufnahme oder der Messungen im Gelände erhält,
- wenn man daher auch die Rechenzeit für eine Höffigkeits-Hochrechnung in vertretbaren Grenzen halten kann.

Allen diesen Zwecken dient die m u l t i v a r i a b l e F a k t o r e n a n a l y s e. Sie liefert auch die Voraussetzungen zu einem weiteren Arbeitsschritt: der K l a s s i f i z i e r u n g der bekannten Lagerstätten aufgrund der nun schon geprüften und ausgewählten Parameter. Damit deutet sich schon das zweite Arbeitsziel an:

- Eine mathematische Klassifizierung der bekannten Lagerstätten und weiterer Gebiete in deren Umgebung, für die dann
- eine p r o b a b i l i s t i s c h e Aussage über die Hoffnung auf weitere Lagerstätten-Funde dieser Art gemacht werden kann.

Dieser zweiten Aufgabenstellung dienen die mathematische Diskriminanzanalyse und ein weiteres, einfacheres Verfahren, das weiter unten beschrieben wird (sogen. "Quader" - Verfahren, s. 3.6.).

3.2. Die Datenquellen für die Beschreibung der statistischen Populationen

Die Informationen über die Hg- und Sb-Lagerstätten basieren auf den folgenden Quellen:

- a) Spezialliteratur über einzelne Lagerstätten (s. Zitate in 2.2.)
- b) geol. Karten und Profile im Maßstab 1 : 25 000 zu einzelnen Lagerstättenbezirken (s. Zitate in 2.2.)
- c) geol. Karten und Profile in den Maßstäben 1 : 100 000 bzw. 1 : 50 000 und die Erläuterungshefte der CARTA GEOL. D'ITALIA
- d) mündliche Mitteilungen der Geologen und Steiger der gegenwärtig offenen Gruben
- e) Einsichtnahme in Prospektionsunterlagen der MONTE AMIATA S.M.p.A. und der RI.MIN.S.p.A.
- f) mündliche Mitteilungen von H.P. SCHECHTL und Ergebnisse seiner Diplomarbeit (1976) über die Sb-Vorkommen von San Martino sul Fiora und die Sb-Lagerstätte Tafone
- g) eigene Beobachtungen, Messungen und Analysen
- h) Veröffentlichungen und unveröffentlichte Prospektionsberichte des "Centro per le Recerche Geotermiche" der ENTE NAZIONALE PER L'ENERGIA ELETTRICA (ENEL) mit geol. Karten und Profilen (1 : 50 000 und kleinerer Maßstäbe), mit geoelektrisch erstellten Strukturkarten des Untergrundes, Kartendarstellungen des Wärmeflusses, der hydrothermalen Manifestationen, Gravimetrie, Wasser- und Gasanalysen u.a.m.
- i) Luftbilddauswertungen von BODECHTEL 1968
- j) Satellitenbilddauswertungen von NITHACK 1972
- k) Mineralwasserkatalog in AUTORI VARI 1971
- l) Mineralwasserkatalog der Toskana in FRANCALANCI 1959
- m) Informationsmaterial örtlicher Kurverwaltungen (z.B. Montepulciano Terme)
- n) Eigene Beobachtungen, Messungen und Analysen

3.3. Auswahl, Formulierung und Verschlüsselung der beschreibenden Variablen

3.3.1. Zur Sichtung und Ordnung des Datenmaterials

Das im vorangegangenen Abschnitt aufgezählte Material bietet Informationen in Form von Karten, Profilen, Texten, Listen und Zifferntabellen.

Alle nicht in Zahlenform gemachten Aussagen über die Merkmale der einzelnen Lagerstätten mußten also für die Zwecke einer statistischen Bearbeitung erst in metrisch variable, ordinal- oder dichotomisch-nominal skalierte Größen verwandelt werden. Bei der ersten Erfassung solcher Variablen wurde die Arbeitshypothese mit Absicht noch sehr offen gehalten. Sie stützte sich zum einen auf die lagerstättenkundlich interessanten Tatsachen aus der Lagerstätten- und der Spezialliteratur über die geothermisch anomalen Gebiete. Zum anderen berücksichtigte die Arbeitshypothese die verschiedensten Theorien oder Hypothesen - seien sie experimentalchemischer oder theoretisch-chemisch-physikalischer Provenienz- aus der Spezialliteratur über die Hg- und Sb-Lagerstätten (s. entsprechende Zitate in 4.).

Im folgenden Schema (s. Tab. 7.) fanden viele solcher Informationen Platz und ermöglichten die Aufstellung einer **M e r k m a l s l i s t e**. Dieses Schema enthält noch die Punkte, die man bei der Beschreibung aller magmatisch-hydrothermalen Lagerstätten berücksichtigen muß.

In der Tab. 7. findet man in runden Klammern erläuternde Stichworte zu den Oberbegriffen, die eckigen Klammern enthalten dagegen Punkte, zu denen keine systematische Erfassung räumlich weit verbreiteter Informationen möglich war. Trotzdem helfen diese Einzeldaten beim Aufbau des Informationsgebäudes, indem sie Hypothesen absichern, und sollten daher nicht vernachlässigt werden.

Das Zeichen "xxx" weist in der Tab. 7. auf Stichworte, zu denen diese Liste keine Notizen enthält, über die also keine Aussage sinnvoll oder möglich war. Eine solche Liste führt nur gewissermaßen zu einem unspezifischen Schema der Datenerfassung, das erst allmählich die Besonderheiten der jeweils zu untersuchenden Lagerstättentypen hervortreten läßt.

Sammelt man alle Angaben, die sich den Stichworten in einem Schema wie in dem der Tabelle 7. unterordnen lassen, so gelangt man zu einer **M e r k m a l s m a t r i x** aus Zeilen (jeweils eine Lagerstätte und alle ihre Merkmale) und Spalten (jeweils ein Merkmal, an allen Lagerstätten gemessen oder beobachtet). Diese Merkmale können sein:

Lagerstätteninhalt	Erzminerale – Hauptgemengteile – Nebengemengteile	{ jeweilige prozentuale Anteile }	{ Erzmetalle – Hauptgemengteile – Nebengemengteile }
	Gangartminerale	[Spurenelemente]	[Isotopenverhältnisse]
	Nebengesteins – Umwandlungen akessor. Mineralbildungen		
"Neben"-gesteine der Vererzungen	Wirtsgesteine (country rock, host rock, wallrock)		
	Barriere – gesteine (caprock)		
Strukturkontrollen	Faltungen		
	Deckenbau		
	Bruchtektonik	- Richtungsbindungen der Lagerstätte - Störungs- überkreuzungen - Beziehungen zu Großlineationen - Grad der tekton. Zerrüttung	Sattel/Mulden-, Horst/Graben-systeme, Scher- oder Ruschel-zonen usw.
Synsedimentäre Bindungen	xxxxx (Schicht-, Zeit- oder Fazies-bindung)	xxxxx	
Metamorphose – Einflüsse	XXXXX (Überprägung und / oder Anreicherung)	XXXXX	
Bindung an Magmatismus	sauer intermediär basisch	{ Plutonismus } { Vulkanismus }	{ XXX Erzinhalt durch Magmatismus mobilisiert XXX XXX Erzinhalt aus dem Magma stammend XXX }
Verknüpfung mit Lagerstätten anderer Typen	(Zonierung nach unterschiedlichen Bildungsbedingungen)		
Verknüpfung mit geohydrothermalen Phänomenen	Verknüpfung mit beweisbaren effektiven mikrobiologischen Stoffumsätzen bei Erzztransport oder -ablagerung		
	- fossil: hydrothermale Gesteinsumwandlungen, Sinterabsätze, Mineralisationen, Isotopenverhältnisse und Spurenelementgehalte in Gesteinen		Anomalien des Magnetismus u. der elektrischen Leitfähigkeit der Gesteine
	- rezent: geothermischer Gradient, Oberflächentemperaturen, Gasaustritte u. -chemismus, Wasseraustritte u. deren physikochem. Zustandsbedingungen, Isotopenverhältnisse und Spurenelementgehalte in Wässern u. Böden		

Erläuterungen zur Tabelle 7. (umseitig)

Beispiel einer Merkmalsliste zur Charakterisierung von Erzlagerstätten.

Das hier vorliegende Beispiel ist an die Besonderheiten der Hg- und Sb-Lagerstätten der Südtoskana angepaßt.

Zeichenerklärung:

xxx = Angaben hierüber sind nicht möglich oder die Fragestellung ist irrelevant

XXX = Zu diesen Stichworten sind nur Einzelinformationen verfügbar, die zwar bei der Aufstellung und Prüfung von Arbeitshypothesen nützlich sind, aber nicht ohne besonderen Aufwand aus beliebigen Teilen der Lagerstättenprovinz zu erhalten sind.

-
- a) quantitativer Natur und werden als skalare Größen erfaßt (z.B. Distanzen oder Temperaturen)
 - b) qualitativer Natur und werden nominal oder ordinal skaliert erfaßt, d.h. als Kennziffern in Form natürlicher Zahlen (Beispiel: Ist Einheit "xy" das Nebengestein der Vererzung ? Ja = 1; Nein = 0) oder ordinalskaliert (Beispiel: Merkmal x nicht = 0, gering = 1, stark = ausgeprägt).

Schon die erste Durchsicht einer solchen Merkmalsmatrix ermöglicht neue (Auswahl-) Entscheidungen:

- A) Auslassen zu lückenhaft beschriebener Lagerstätten bzw. zu selten durch eindeutige Messungen oder Beobachtungen erfaßter Merkmale,
- B) Formulierung als Kennziffer, skalare Meßgröße oder Quotient ? (Hierbei spielen auch Überlegungen über die Datenqualität sowie über den zu erwartenden Aufwand an Auflistungs-, Abloch- und Rechenzeit eine Rolle)
- C) Zusammenfassung von Zeile für Zeile identisch besetzten Merkmale, um zu vermeiden, daß man denselben Sachverhalt mehrmals angibt, ohne daß dadurch eine zusätzliche Information entstünde.

Auch diese Entscheidungen können Erkenntnisse vermitteln, die zur Verbesserung der Arbeitshypothesen führen.

3.3.2. Die für die Faktoren- und für die Diskriminanzanalyse verwendeten Variablen

Insgesamt 82 Variablen wurden auf ihre Verwendungsmöglichkeiten hin untersucht, hier der Übersichtlichkeit halber in Sachgruppen aufgeteilt. Die Angaben in Klammern beziehen sich auf die Natur der Größen, die metrisch (M), ordinal (O), oder nominal (n) skalierte Größen sein können.

1. Gruppe: Erz- und Nebengesteinsausbildungen (8 Variable)

Verwendbar waren:

- 1) Hg- oder Sb-Erze (n)
- 2) SiO₂- Um- oder Neubildungen (Verkieselungen) (n)
- 3) Calcit-Bildungen (als Gangart oder sekundär) (n)
- 4) Gipsbildungen (als Gangart oder sekundär) (n)

nicht verwendbar waren (wegen Lückenhaftigkeit der Daten) :

- | | | |
|---|---|--|
| 1) As-Sulfide | } | (n) als Begleitminerale
der Vererzungen |
| 2) FeS ₂ (Pyrit oder Markasit) | | |
| 3) CaF ₂ | | |
| 4) BaSO ₄ | | |

2. Gruppe: Nebengesteine der Vererzungen (n) :

Die minutiöse Aufgliederung der Nebengesteine in die verschiedenen Einheiten wie im Abschnitt 2.2.2., nämlich in 11 verschiedene, hat sich als überflüssig und unpraktikabel erwiesen; die daraufhin notwendig gewordenen Zusammenfassungen waren Anlaß zu einer geologischen Aussage: Von den vielen potentiellen Nebengesteinen am Ort einer Mineralisation können alle diejenigen vererzt werden, die tatsächlich für das erzbringende Medium zugänglich waren. Daher die folgenden Zusammenfassungen:

- | | | | | |
|-----------------------|---|----------|---|------------------|
| 1) Calcare Cavernoso | } | Serie | } | als Nebengestein |
| 2) Kieselknollenkalke | | | | " |
| Posidonien-Mergel | | | | " |
| Kieselschiefer | | | | " |
| Macigno-Sandst. | | | | " |
| Nummulitenkalke | | completa | | " |

3) Flyschkalke		als Nebengestein
4) Pietraforte-Sandst.		"
5) Pliozän-Sand(stein)e		"
Vulkanite	} (seltene Sonderfälle)	"
Karbonsandsteine		"

3. Gruppe: Barrieregesteine der Vererzungen (n) :

Auch hier ergaben sich notwendige Zusammenfassungen und daraus wiederum eine geologische Schlußfolgerung:

Die Funktion eines impermeablen Gesteinstyps und seine Anordnung in einer Struktur sind für die Lagerstättenbildung wichtig gewesen, nicht aber die stratigraphische Stellung.

1) Posidonomya-Mergel Tonsteine der Majolica-Folge Scisti policromi	}	als Barrieregesteine
2) Pliozän-Tone, andere Tonserien des Neoautochthons		
3) Schiefertone und Mergel der Galestri e Palombini, dto. der Kreide und Tertiär- flysch-Gruppen, dto. der subligur."Argille e Calcari"-Folge	}	als Barrieregesteine

4. Gruppe: Strukturkontrolle

1) und 2):

Die Auflistung der Bruchstörungen-Richtungen 1) im autochthonen sowie 2) im Deckenstockwerk hat keine sinnvollen Ergebnisse gebracht: die Azimute der Störungen scheinen keine besondere Bedeutung zu haben, wohl dagegen aber die Tatsache einer Überkreuzung von Störungsscharen mehrerer Richtungen. Daher sind von ursprünglich 2 x 5 (jeweils Haupt-) Störungsrichtungen nur 2 Merkmale der Kreuzung mehrerer Richtungen in den zwei Stockwerken übriggeblieben. (o)

3) und 4):

Zwei ordinalskalierte Merkmalsgrößen beschreiben die Lage der Erzvorkommen in Bezug auf die Hochstrukturen, d.h. ob sie über den "Tälern", "Hängen" oder "Gipfeln" der Oberflächen a) des Calcare Cavernoso und b) des gesamten permeablen Komplexes aus mesozoischen Gesteinen liegen. Dabei hat sich herausgestellt, daß die bei fast allen Lagerstätten zutreffende Situation durch das Merkmal "über Gipfel" bei einer dieser beiden Variablen auftauchen muß, daß also die Merkmale sich wechselseitig vertreten. (Dieser Zusammenhang ist auch schon bei den Ausführungen über die Strukturkontrolle der Lagerstätten im Abschnitt 2.3. angesprochen worden !)

- 5) Die Höhendifferenz (M, in m) zwischen den beiden auch schon durch die Variablen 3) und 4) dieser Gruppe in Betracht gezogenen Grenzflächen, also die Differenz zwischen den Oberflächen des Calcare Cavernoso und des gesamten permeablen Komplexes.
- 6) Die absolute Höhenlage (M, m ü. NN.) der Grenzfläche zwischen dem permeablen Komplex und seinen Deckschichten (s. Tafel IX.).
- 7) Die Resultate aus den Vertikalbewegungen eines Geländeteils seit dem frühen Pliozän, ermittelt aus der aktuellen Höhenlage (M, m ü. NN.) der basalen marinen Pliozän-Schichten, wurde aufgenommen als Indikator für die jüngsten Zerteilungen des Gebietes in Horste und Gräben, d.h. gemäß der Arbeitshypothese damit auch als Anzeiger des der Hebung zeitgleichen Magmatismus (s. Tafel V.).
- 8) Die Lineamentdichte, d.h. die Auszählung der Photolineament-km / km² (also: M) in den Photolineationskarten von BODECHTEL 1968, als Maß für die tektonische Zerrüttung eines Gebietes. Die Anregung hierzu gaben CALAMAI & PIERETTI 1973, welche die für die geothermische Zirkulation als bedeutsam angenommenen Gebiete u.a. anhand dieses Zertrümmerungsmaßes beurteilen.

9) und 19) :

Das gemeinsame Auftreten von Lagerstätten und Thermomineralquellen (n) an nachgewiesenen oder aufgrund lokaler Befunde sehr wahrscheinlich existenten Störungen zeigt die Verbindung zwischen beiden Phänomenen, wobei sich aber die Richtung der Störungen als unwichtig herausgestellt hat (s. 1) und 2) derselben Gruppe !). Die letzte Variable hat also der Prüfung nicht standgehalten.

5. Gruppe: Wasser- und Gasaustritte an Lagerstätten oder in der nächsten Umgebung

1) Entfernung Lagerstätte - Gasaustritt (M, m)

2) und 3) :

Die Zusammensetzung der Gase nach Haupt- und Nebengemengteilen. Diese Variablen entfielen, nachdem die bereits bekannten Daten kaum Unterschiede zeigten und an vielen Stellen Kenntnislücken blieben, die nur unter immensem Arbeitsaufwand hätten geschlossen werden können. Zudem geht aus Untersuchungen von anderer Seite (CATALDI et al. 1969 und BALDI et al. 1973) hervor, daß in Oberflächennähe Atmosphäreneinflüsse die Zusammensetzung der Gase verändern können, woraus sich dann bei der statistischen Behandlung ein typischer Fall einer "Variablen" mit irrelevanter Information ergeben würde.

4) Die Entfernung Lagerstätte - Travertinablagerung (M, m) erlaubt eine Verknüpfung von Lagerstätten auch mit bereits fossilen geothermischen Anomalien, während sich die Berücksichtigung der

5) Fläche der Travertinvorkommen (M, km²) als eines Maßes für die relative Größenordnung der vergangenen Ereignisse als insignifikant erwiesen hat.

6) Entfernung Lagerstätte - Thermomineralquelle (M, m)

7) bis 26):

Chemische und physikalische Daten über die Thermal - bzw. Mineralwässer. Trotz eigener Bemühungen zur Vervollständigung der Daten blieben u.a. wegen des seit einiger Zeit zu beobachtenden Versiegens zahlreicher Quellen noch beträchtliche Informationslücken, so daß die folgenden Variablen nicht für die statistische Auswertung herangezogen werden konnten:

p_H-Wert (M), Salinität (M), elektr. Leitfähigkeit (M, ohm.m), freie CO₂ (M, mgr./l), Borsäuregehalt (M, ppm, oder o-skaliert), Fe-, NH₄-, H₂S-Gehalte (jeweils M, mgr./l), Schüttung (M, l/sec).

8) Andererseits konnten Merkmale des vor. Abs. ohne großen Informationsverlust zur Bildung von Wassertypen zusammengefaßt und in einer Ordinalskala einer Zirkulationstiefe (wie schon unter 1.5.1. ausgeführt) zugeordnet werden. Diese Verfahrensweise stützt sich auf Erkenntnisse aus der im Abschnitt 1.5. zitierten Literatur und erscheint auch durch die entsprechenden Korrelationen zwischen diesen Merkmalen gesichert.

Hinzu kamen bei den Thermalwässern noch zwei weitere Variablen:

- 8) die Temperatur am Austritt (M, °C),
- 9) Sulfidgehalt (ordinalskaliert).

6. Gruppe: Geothermische Phänomene

- 1) Geothermischer Gradient (M, $\Delta T / \Delta d$, d.h. grad. T als °C/10 m Tiefe)
- 2) Entfernung Lagerstätte - nächstgelegenes Gebiet mit Grundwasserabsorption für das tiefe Grundwasserstockwerk (M, m). Die Erklärung hierfür, für die Beeinflussung des geothermischen Gradienten durch Grundwasserneubildung, wurde schon im Abschnitt 1.6.3. erläutert.
- 3) Die Kontinuität des Grundwasserleiters ist dann gegeben, wenn in einer Struktur mehrere der primär oder sekundär wegsamen Gesteinseinheiten aneinander stoßen und so einen einheitlichen Zirkulationsraum entstehen lassen. Diese nominalskalierte Variable hielt der Prüfung nicht stand, da sie immer denselben Wert aufwies.

Geologische Schlußfolgerung:

Die Hg- und Sb-Lagerstätten haben zur Zeit ihrer Bildung in einer hydraulischen Verbindung mit den Hauptzirkulationsräumen der geothermischen Konvektionssysteme gestanden. (Vgl. hierzu die Einzelbeschreibungen von Lagerstätten im Anhang unter a.2.2. und die Illustrationen der Tafeln X. und XI. !).

7. Gruppe: Einordnung in die Lagerstättenprovinz (vgl. Taf. VI.)

- 1) Entfernung der Hg- oder Sb-Lagerstätte zur nächstgelegenen Lagerstätte höherthermaler Bildung (vgl. Abschnitt 2.1.) (M, m)
- 2) Entfernung der Hg- oder Sb-Lagerstätte zum nächstgelegenen Vorkommen magmatischer Gesteine (M, m)
- 3) Auftreten von Hg-Aureolen in Bachsedimenten mit Material aus der Umgebung der Hg- oder Sb-Lagerstätte (Ordinalskaliert gemäß der Tab. 6.).

8. Gruppe: Gravimetrische Daten (vgl. Tafel VII.)

- 1) in mgal gemessene Schwerewerte (M)
- 2) Ordinalskalierung der Lage des jeweiligen Erzvorkommens über oder nahe bei Schwerehochs oder über Schweretiefs.

Anlaß für die Einbeziehung der Schwere als einer möglicherweise aussagekräftigen Merkmalsgröße waren die Untersuchungen von MOUTON 1969, DESSAU & DE STEFANIS 1969, CATALDI et al. 1970 und CATALDI & RENDINA 1973. Aus den Schlußfolgerungen dieser Arbeiten und darüber hinaus aus der Synthese aller erreichbaren Schwerekarten (s. Taf. VII. und deren Quellennachweis) ergeben sich folgende Zusammenhänge zwischen den geologischen Bauelementen und der Schwere:

- a) Weitmaschige und -räumige Netze der Schweremessung zeigen tieferreichende Strukturen der Kruste an: Granitplutone und bedeutende Grabenbrüche mit junger Sedimentfüllung (beides ersichtlich aus den Schwerekarten MOUTON's 1969).
- b) Engmaschige Netze gestatten einen Einblick in die Gestaltung der Grenzfläche Calcare Cavernoso + Anhydrite / allochthone Bedeckung und in den Verlauf von Grabenbrüchen mit tertiärer Füllung. Ein gutes Beispiel hierfür sind die Ergebnisse von DESSAU & STEFANIS 1969, denen es anhand gravimetrischer Untersuchungen gelungen ist, für die räumliche Verteilung von Lagerstättensituationen wichtige Strukturelemente dort zu verfolgen, wo die Oberflächenkartierung diesen Erfolg nicht gewährleistete.

Von der Gravimetrie sind also Aufschlüsse über die Anordnung der Plutone und über Strukturgegebenheiten zu erwarten, die im Zusammenhang mit der Lagerstättenbildung stehen, so daß bei lückenhaften Werten hinsichtlich gewisser Merkmalsgrößen (Gruppe 4.: 1), 4), 6) und Gruppe 7.: 2)) hier ein Ersatz gefunden werden kann.

Nach einer ersten kritischen Musterung blieben 34 Variablen übrig, von denen man einen Zusammenhang mit der Lagerstättenbildung annehmen kann. Die vom statistischen Standpunkt aus gesehen kleinen Stichproben jeweils recht gut charakterisierbarer Hg- oder Sb-Lagerstätten verlangten aber eine weitere Reduktion der Variablen-Anzahl. Denn sowohl bei der Diskriminanz- als auch bei der Faktorenanalyse (genauer: beim hier verwendeten R-Modus) muß der Umfang der Stichprobe die Anzahl der Merkmalsgrößen um ein Mehrfaches übertreffen, damit eine sinnvolle Aussage überhaupt gewährleistet ist.

3.3.3. Prüfung des Datenmaterialies über Hg- / Sb- Lagerstätten auf Signifikanz

Die folgende Tabelle 8. faßt als Übersicht die Ergebnisse elementarer statistischer Untersuchungen am Datenmaterial über die Lagerstätten zusammen. Die Angaben beziehen sich auf diejenigen Gruppen ausgewählter Hg- und Sb-Lagerstätten, deren relativ v o l l s t ä n d i g e Datensätze sich für die statistischen Großverfahren verwenden ließen. Diese Tabelle enthält auch eine Übersicht über die Wertebereiche für die Grundgesamtheit aus a l l e n 79 bekannten Hg-/Sb-Vorkommen. Als vierte Vergleichsgruppe führt die Tab. 8. diejenigen Statistiken an, die man erhält, wenn man das ganze Arbeitsgebiet Südtoskana in kleine Flächenelemente zerteilt und diese anhand derselben Variablen wie die Hg- und Sb- Lagerstätten beschreibt.

Es handelt sich hierbei um die Vorbereitung auf einen weiter unten (3.5. u. 3.6.) noch näher zu erläuternden Arbeitsschritt : die Hochrechnung der Wahrscheinlichkeit, an bestimmten Stellen neue Lagerstätten zu finden. Vorher gilt es natürlich zu zeigen, daß sich die geologischen Situationen der bekannten L a g e r s t ä t t e n von der G r u n d g e s a m t h e i t aller Flächenelemente signifikant unterscheiden, die Lagerstättenbildungen also wirklich Sonderfälle sind.

Diese Signifikanzprüfung ist anhand von Standardverfahren (STUDENT's t - Test u.a.) der mathematischen Statistik durchgeführt worden.¹⁾

In der Reihenfolge der Spalten-Nummern enthält die Tab. 8. die folgenden Angaben :

(1) - (2): Identifizierung der Variablen entsprechend dem Abschnitt 3.2.3.

(3): Darstellung der Mittelwerte und der Standardabweichungen, und zwar jeweils in der Reihenfolge von oben nach unten :

- 1) Gruppe ausgewählter Hg-Lagerstätten
- 2) " " Sb- " "
- 3) Gesamtgruppe a l l e r Hg- und Sb-Lagerstätten
- 4) Grundgesamtheit aller Flächenelemente des Arbeitsgebietes

¹⁾ Hierfür eignet sich gut die Auswahl und Darstellung statistischer Verfahren durch CLAUSZ & EBNER 1977, vorgenommen für Psychologen, Pädagogen und Soziologen und daher speziell für die Bearbeitung kleiner Kontrollgruppen zugeschnitten. Deshalb empfahl sich dieses Werk als Leitfaden zu geologischen Problemen wie dem hier dargestellten.

Tab. 8. Prüfung von Variablen auf die Signifikanz der Aussage

1	2 Variable	3 Graph. Darstellung des Mittelwertes u. der Standardabweichung	4 Hg	5 Sb	6 Hg Sb	7 Hg Sb
Nr.	Kurzbezeichnung					
1,2)	SiO ₂ - Absätze		4	1	1	1
1,3)	CaCO ₃ - Absätze		1	1	1	1
1,4)	CaSO ₄ - Absätze		1	1	1	3
4,1)	Anzahl d. Störungsrichtungen an der Triasoberkante		4	4	4	4
4,2)	Anzahl d. Störungsrichtungen im allochthonen Deckgebirge		1	2	1	4
4,3)	Hochstruktur der gebildet von der Oberkante der Trias		1	1	1	1
4,4)	Hochstruktur in d. Oberkante des gesamt. permeablen Komplexes		1	1	1	1
4,6)	Höhe ü. NN der Oberkante der Triasschichten		1	1	1	4
4,7)	Hebung / Senkung seit dem Unt. Pliozän		1	1	1	1
4,9)	Vererzung und nahegelegene Ther- malquelle liegen a. einer Strukt.		2	4	1	5
5,1)	Distanz Vererzung - nächstgele- gene Gasexhalation		1	1	1	1
5,4)	Distanz Vererzung - nächstgele- gener Travertinabsatz		5	1	1	1
5,6)	Distanz Vererzung - nächstgele- gene Thermal-/ Mineralquelle		1	3	2	3
5,7)	Zuordnung d. Wasserchemismus zu einem Zirkulationsniveau		2	3	2	5
5,8)	Austrittstemperatur der nächst- gelegenen Therm.-/Mineralquelle		1	5	1	4
5,9)	H ₂ S-Gehalt der nächstgelegenen Thermal-/ Mineralquelle		1	2	1	5
6,1)	geothermischer Gradient am Ort der Vererzung		1	(1)	1	2
6,2)	Dist. Vererzung - nächst. Grund- wasser-Tiefabsorptionsgebiet		1	1	1	1
6,3)	Kontinuität d. hydrothermalen Zirkulationsräume		4	1	2	1
7,1)	Dist. Vererzung - Lagerstätte mit höherer Bildungstemperatur		(1)	1	1	1
7,2)	Distanz Vererzung - nächstes Vorkommen magmatischer Gesteine		1	1	1	1
7,3)	Hg-Gehalte der Bachsedimente in d. Umgebung der Vererzung		1	2	1	1
8,1)	Bouguer - Anomalie (quant.)		1	4	1	1
8,2)	Bouguer - Anomalie (qualitat.)		4	4	3	4

Spalte 1 : Nr. korrespondiert mit den Nrn. im Abschnitt 3.3.2.

3 : obere dünne Linie = ausgewählte Hg - Vorkommen

mittlere " " " = " " " Sb - " " "

untere " " " = alle Hg- und Sb - Vorkommen

unterste dicke Linie = Statistiken aller Planquadrate

4 : Signifikanztest Hg-Vorkommen versus alle Planquadrate

5,6 : entsprechend Spalte 4, für Sb- u. für Hg+Sb-Vorkommen

7 : Vergleich der Hg-Datensätze mit denen der Sb-Vork.

Schlüssel f. Sp. 4-7 : 1=hoch signif. 2=sehr s. 4=schwach s. 5=insignif.

Das Ergebnis der Signifikanzprüfungen jeweils für :

- (4) ausgewählte Hg-Lagerstätten versus Grundgesamtheit der Flächenelemente
 (5) " " Sb- " " " " " " " "
 (6) alle Hg-/Sb- " " " " " " " "
 (7) ausgewählte Hg-L. versus ausgewählte Sb-Lagerstätten

Bei den Signifikanzprüfungen (Spalten 4 - 7) bedeuten die Kennziffern :

- 1 = hochsignifikanter Unterschied abgesichert auf dem 0,1 %-Niveau
 2 = sehr " " " " " " " " 0,1 - 1,0 " Irrtums-
 3 = signifikanter " " " " " " " " 1,0 - 5 " Wahrschein-
 4 = schwach signifikanter " " " " " " " " 5 - 32 " lichkeit
 5 = nicht signifikanter " " " " " " " " 32 " " "

Die Tabelle 8. zeigt, daß sich die Datensätze der Hg- und Sb-Lagerstätten mehr oder weniger signifikant von einer Grundgesamtheit aus Datensätzen der näheren und weiteren Umgebung unterscheiden. Die folgenden, lagerstättenkundlich interessanten Erkenntnisse lassen sich aus diesem Untersuchungsschritt gewinnen : (Eine Neu-Formulierung der Arbeitshypothesen zur Lagerstättenbildung soll erst weiter unten, im Anschluß an die Diskussion weiterer statistischer Untersuchungsverfahren, folgen.)

Auf grundsätzliche Unterschiede bei den physikalisch - chemischen Bildungsumständen der Hg- und der Sb-Lagerstätten kann man anhand der Signifikanzprüfungen von folgenden Variablen schließen :

- Auftreten von Kieselsäurebildungen als Gangart
- Distanz Erzvorkommen - Travertinablagerung
- Temperatur von Mineralquellen, die in oder nahe bei Lagerstätten aus-
- Distanz Erzvorkommen - nächstgelegenes Gebiet mit Absorption^{treten} von Grundwasser in einen Tiefen-Aquifer
- Hg-Gehalte von Bachsedimenten in der Umgebung von Lagerstätten

Diese Unterschiede sollen im Kapitel 4. bei der Diskussion der möglichen lagerstättenbildenden Prozesse noch näher erörtert werden.

Bei der Untersuchung der Variablen "Distanz Hg-/Sb-Lagerstätte - nächstgelegene Lagerstätte höherthermaler Bildung" stellt sich heraus, daß sich die im Abschnitt 2.1. erwähnte Modellvorstellung einer konzentrisch zonierte Lagerstätten-Anordnung (s.a. Taf. VI.) beim derzeitigen Wissensstande für Hg-Vorkommen nicht erfolgreich quantifizieren läßt. Hierbei spielen Fehler eine Rolle, die auf den geringen Stichproben-Umfang und

darauf zurückzuführen sind, daß sich die Mitglieder der Stichprobe auf begrenzten Arealen häufen. Von der Gruppe der untersuchten Hg-Lagerstätten liegt der überwiegende Anteil über den noch wenig versehrten, aktiven geohydrothermalen Systemen des Monte Amiata: Also ist nur die äußerste Schale der Lagerstätten-Zonierung aufgeschlossen. Verlässliche Daten zur hier behandelten Variablen sind nicht zu gewinnen.

Die Ergebnisse der Signifikanzprüfungen auf Unterschiede zwischen den Hg- und den Sb-Lagerstätten bestätigen die Berechtigung dieser Zweiteilung, die man daher auch bei der Anwendung anderer statistischer Verfahren beibehalten muß.

3.4. Zur Anwendung der Faktorenanalyse

Bei der Fragestellung der vorliegenden Arbeit hat die Faktorenanalyse die Aufgabe, Aussagen über die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen, als kausal mit der Bildung von Hg- und Sb-Lagerstätten angesehenen Erscheinungen zu unterstützen. Sie soll dabei helfen, bereits aufgestellte Hypothesen zu bestätigen oder zu verwerfen und neue Arbeitsansätze zur Lösung der genetischen Fragen zu finden.

Die Leistung der Faktorenanalyse liegt darin, die mit Hilfe von zunächst sehr zahlreichen Variablen ausgedrückten Informationen auf eine geringere Anzahl von jedoch ebenso aussagekräftigen Faktoren zurückzuführen und damit in der Datenfülle verborgene Strukturen der Zusammenhänge zwischen den ursprünglichen Merkmalsvariablen offenzulegen.

Das sei an einem Beispiel kurz erläutert : Zunächst kennt man bei einer Stichprobe von Mineralquellen nur einzelne Merkmalsgrößen : Die Konzentrationen an Ca , Mg , Na , HCO_3 , SO_4 , Cl , ^3T , die Temperaturen, artesische Drücke, die Wasserspenden u.a.m. . Die Faktorenanalyse kann nun die Variablen zu den komplexen Faktoren gruppieren, die Zusammenhänge erkennen lassen. So ein Faktor könnte folgendermaßen zu benennen und zu interpretieren sein : "Einfluß von Wässern aus tiefen Grundwasserstockwerken", erkennbar durch hohe Ca -, Mg -, SO_4 -Gehalte und Temperaturen und artes. Drücke bei Abwesenheit von ^3T . Damit ist eine neue Aussage über Entstehung bestimmter Quellen möglich, die man nicht ohne weiteres bei getrennter Betrachtung der einzelnen variablen Einflußgrößen hätte

machen dürfen.

Den Vorschlag zur Anwendung der Faktorenanalyse zur Lösung der hier diskutierten Aufgaben verdanke ich Herrn Dipl.-Phys. R.DITTEL, darüber hinaus auch die Möglichkeiten, meine Datensätze als Testdaten bei der Erprobung einschlägiger Rechenprogramme zu verwenden. Das Programm zur Faktorenanalyse wurde von Herrn DITTEL für Zwecke der Bilddaten-Verarbeitung an der Zentralstelle für Geophotogrammetrie und Fernerkundung der Deutschen Forschungsgemeinschaft erstellt und im Rechenzentrum Oberpfaffenhofen der Deutschen Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt e.V. an einer Anlage vom Typ Telefunken TR 440 ausgetestet.

Die Faktorenanalyse war nur ein Hilfsmittel, nicht das Thema der vorliegenden Arbeit. Eine ausführliche Darstellung sowie eine Diskussion der etwa 20 verschiedenen möglichen Verfahrensweisen kann daher aus Platzgründen hier nicht vorgenommen werden. Interessierte Leser seien - je nach Art ihrer Zielsetzung - auf summarische Darstellungen der Anwendungs-möglichkeiten (z.B. MUNDY 1969) oder auf ausführliche Abhandlungen der mathematischen Verfahrensweisen hingewiesen (KLOVAN in: MC CAMMON (ed.) 1975; OBERLA 1971; WEBER 1974).

Weitere Angaben über die Voraussetzungen und die Durchführung der Faktorenanalyse stehen im Anhang (A.3.1.).

3.4.1. Zur Auswertung der Korrelationsmatrizen

Die Korrelationsmatrix hilft bei der Hypothesenprüfung bzw. auch -neufindung. Die Korrelationskoeffizienten sind in den Tabellen 17., 19. u. 21. im Anhang aufgeführt. Wichtige Ergebnisse folgen hier im Text, wobei natürlich die Auswahl und die Art der Formulierung schon interpretierende, d.h. von subjektiven Einflüssen nicht ganz freie Arbeitsschritte sind. Gelegentlich sind mehrere Korrelationen, die sinngemäß zueinander passen, in einer Aussage zusammengefaßt worden.

Bei Wiederholungen von Feststellungen, die bereits in den Kapiteln 1. und 2. erscheinen, sei daran erinnert, daß sich die dort angesprochenen Zusammenhänge eigentlich auf die Informationen der folgenden Abschnitte stützen und nur zum Zwecke eines raschen Überblickes über den gesamten Fragenkomplex schon an früherer Stelle eingerückt worden sind.

Diese Erkenntnisse lassen sich aus dem Datenmaterial über die Hg- und Sb-Lagerstätten gewinnen :

- Geothermische Gradienten sind nur fern von Gebieten mit Grundwassertiefenabsorption hoch (vgl.1.6.3.), auch nur dort haben die Mineralquellen hohe Temperaturen.
- Gebiete mit plio-/pleistozäner Hebungstendenz sind oft mit dem Ort von Magmenherden identisch.
- Quellen aus dem tiefreichenden Kreislauf setzen am Austrittsort Gips ab. Dort sind auch hohe Hg-Gehalte in Bachsedimenten zu beobachten.
- Die Höhenlage der Trias-Oberkante ist eine entscheidend wichtige strukturelle Einflußgröße der Lagerstätten-Anordnung und hängt deutlich mit den plio-/pleistozänen Hebungen zusammen.
- An Hochstrukturen dieser geologischen Trennfläche treten auch Wässer der tiefen Grundwasserzirkulation aus. Die Hochstrukturen findet man ferner zusammen mit folgenden Erscheinungen :
 - o Gasexhalationen
 - o hohe geothermische Gradientenwerte
 - o hohe Mineralquellen-Temperaturen
 - o Oberkreuzung mehrerer Störungsrichtungen
 - o gemeinsames Auftreten von Erzvorkommen und Thermalquellen an Störungen
- Gebiete mit hohem geothermischem Gradienten weisen Mineralquellen mit einem für den tiefen Wasserkreislauf charakteristischen Chemismus auf.
- Geothermischer Gradient und Hg-Gehalte der Bachsedimente korrelieren positiv.

Dieser Zusammenhang gilt bei Hg- und bei Sb-Lagerstätten.

- Gebiete enger Nachbarschaft zwischen Hg-Lagerstätten und Thermalquellen des tiefen Kreislaufes liegen zugleich nahe an magmatischen Herden.
- Thermalquellen des für den tiefen Kreislauf typischen Chemismus haben hohe Austritts-Temperaturen.
- Für die Bildung von Hg-Lagerstätten scheint ein Zusammentreffen von Abdeckung durch Flysch und Aufdringen von Wässern der tiefen Grundwasserzirkulation, also das Vorhandensein fast geschlossener Geohydrothermalsysteme wichtig zu sein.

- Die plio-/pleistozäne Hebungs-Tektonik hat die Räume für Thermalwasserzirkulation erweitert und dabei oft auch zur stellenweise erfolgten Öffnung der stauenden Decke beigetragen.
- Die plio-/pleistozäne Hebung ist mit Bruchstrukturen verknüpft.

Zusätzliche Erkenntnisse aus dem Datenmaterial über die Sb-Lagerstätten :
(Hier stehen nur noch die über die soeben wiedergegebenen Aussagen hinausführenden Aussagen)

- Wirtsgesteine der Vererzungen sind entweder permeable Gesteine der Serie Toscana (Calcare Cavernoso und dessen unmittelbares stratigraphisch Hangendes) oder diesen direkt auflagernde Flyschkalke, woraus man auf die relativ geringe geochemische Mobilität des Sb schließen kann.
- Eine Koinzidenz von Sb-Lagerstätte, Gasexhalation und im plio-/pleist. Zeitabschnitt gebildeter Hochstruktur gibt es nicht, wodurch die Hypothese des Transportes von Sb in gasförmigem Medium zurückgewiesen wird.
- Nahe den Zentren mit höherthermal gebildeten Lagerstätten ist die Wahrscheinlichkeit für große SiO_2 -Umsätze besonders hoch.
- An großen Bruchstörungen, an die sowohl die Thermalquellen als auch Sb-Vorkommen gebunden sind, treten die Gipsabsätze auf.
- Die Hypothese einer strikten Bindung hoher Hg-Gehalte in Bachsedimenten an Gebiete mit Überkreuzung mehrerer Strörungsrichtungen läßt sich nicht aufrechterhalten.
- Hochstrukturen der Oberkante der Trias-Serie sind meistens räumlich identisch mit dem Ort von Magmenkammern.

Folgerung : Die bereits aus dem Studium von Karten und regionaler Literatur sich ergebenden Hypothesen über den Zusammenhang zwischen geohydrothormaler Aktivität, postorogenem Magmatismus, Bruchtektonik und Bildung von Hg- und Sb-Lagerstätten konnten anhand der Korrelationsmatrizen überprüft, verbessert und vor allem im Detail präzisiert werden.

3.4.2. Zur Auswertung der Faktorenmatrizen

Die Faktorenanalyse ist jeweils für Gruppen ausgewählter Hg- und Sb-Lagerstätten und dann auch für die Gesamtheit aller bekannten Hg-Sb-Vorkommen durchgeführt worden.

Aus den dabei erhaltenen Matrizen der Faktorenladungen kann man ersehen, welche Variablen große oder kleine Beiträge zum Zustandekommen eines Faktors liefern (s. Tab. 18., 20. u. 22. im Anh.). Die Vorzeichen sind analog zu denen von Korrelationskoeffizienten auszuwerten.

Das nicht besonders umfangreiche Datenmaterial zwingt zu einer Einschränkung bei der Auswertung der Ladungen : Die den Tabellen beigelegten Summenkurven der quadrierten Faktorenladungen zeigen den Informationsinhalt der Faktoren an (steiles Ansteigen = hoher Informationsgehalt). Nicht alle Faktoren haben den gleichen Aussagewert : Jeweils der oder die ersten Faktoren bieten echte Information. Die hohen, aber nur scheinbar informativen Ladungen des oder der letzten Faktoren beruhen auf Datenfehlern, -lücken und tautologischen Aussagen im Ausgangsmaterial. Diese zweite Gruppe hochgeladener Faktoren muß natürlich ausgeschieden werden.

Ungeachtet gewisser Unterschiede im Einzelnen kann man vorweg zusammenfassen sagen : Für alle oben erwähnten Listen aus Hg- und Sb-Lagerstätten haben sich Faktoren ergeben, deren Gesamtaussage der Beschreibung eines aktiven geohydrothermalen Systems (wie im Kapitel 1.6. dargestellt) gleichkommt.

Auswertung der Matrix aus Hg-Lagerstätten : Die Ladungen der ersten beiden Faktoren ergeben fast genau dieselbe Aussage (wenn auch bei umgekehrtem Vorzeichen) und demnach haben die geologischen Situationen der Hg-Vorkommen die folgenden gemeinsamen Merkmale :

- Hochstruktur der Trias-Oberkante,
- Begrenzung dieser Hochstruktur durch Bruchstörungen, die das autochthone und das Deckenstockwerk durchziehen,
- wobei an solchen Strukturen gleichzeitig auch Thermalquellen austreten können.
- Die Hochstrukturen sind Ergebnis der plio-/pleistozänen Hebungen,
- machen sich bemerkbar als Gebiete mit Überschwere,
- haben hohe geothermische Gradienten,
- H₂S-haltige Wässer treten dort aus.
- Darunter liegen kontinuierliche Räume für tiefreichende Thermalwasserzirkulation,

- mit Verbindungen zu Linsen aus permeablen Gesteinen des Deckenstockwerkes.
- Gipsbildungen sind nicht als typisch für Hg-Vorkommen anzusehen.

Auswertung der Matrix aus Sb-Lagerstätten :

- SiO_2 tritt häufig als Begleitmineral von Sb-Vererzungen auf.
- Die Hypothese, Gips trete typischerweise in Sb-Vorkommen auf, läßt sich nicht aufrechterhalten.
- Die Trias-Oberkante bildet Hochstrukturen im Bereich der Sb-Vorkommen,
- wobei sich mehrere Störungsrichtungen im Deckgebirge feststellen lassen.
- Der geothermische Gradient in der Umgebung von Sb-Lag. ist hoch.
- Die Distanz zu Gebieten mit Absorption von Grundwasser in den tiefen Kreislauf ist jeweils groß.

Auswertung der Matrix aus allen Hg- und Sb-Lagerstätten :

- Kieselsäure und Gips sind keine typischen Begleitminerale.
- Nur eine Nebenrolle spielen als Wirtsgestein der Vererzung der Pietraforte-Sandstein und als Stauhazonte die tonigen Glieder der höheren Serie Toscana.
- Die Trias-Oberkante bildet Hochstrukturen im Bereich der Lagerstätten.
- Thermalquellen und Gasaustritte liegen in der Nähe der Erzvorkommen.
- Der Quellwasser-Chemismus zeigt eine tiefe Zirkulation an.
- Die Hypothese besonders hoher Quell-Temperaturen läßt sich für diese Gesamtgruppe nicht aufrecht erhalten.
- Die den Lagerstätten benachbarten Mineralquellen führen H_2S .
- Die Tendenz zu Aureolen höherer Hg-Gehalte in Böden und Gesteinen rund um diese Lagerstätten ist nur schwach ausgebildet.
- Die Annahme, diese Gesamtgruppe lasse sich durch die Lage in Gebieten mit Oberschwere charakterisieren, ist nicht aufrecht zu erhalten.
- Bei dieser Gesamtgruppe lassen sich die Bindung der Erzvorkommen an die Oberkreuzung mehrerer Störungsrichtungen und an gleichzeitig mit Mineralquellen besetzte Störungen nicht nachweisen.

Auch hier kann man eine Reihe von Merkmalen aktiver, jedoch nicht mehr ganz intakter Geohydrothermalsysteme feststellen.

Man erkennt auch deutlich die Kombination von Datensätzen der Hg- und der Sb-Lagerstätten. Hinderlich war bei diesem Arbeitsschritt die mangelnde Vollständigkeit der Informationen. Das unterstreicht die schon mehrfach angesprochene Notwendigkeit der Auswahl gut dokumentierter Fälle und einer Trennung der beiden Lagerstättengruppe (Hg und Sb) bei weiteren Untersuchungen zur Genese und bei der Exploration auf neue Vorkommen.

3.4.3. Die mit Hilfe statistischer Methoden verbesserte genetische Arbeitshypothese

Die Hg- und Sb-Lagerstätten sind ein Bestandteil des Komplexes aus post-orogenem Magmatismus, dessen Folgeerscheinungen und aus junger Bruchschollentektonik.

Dieser Zusammenhang äußert sich in Gebieten junger Heraushebung an Störungen mehrerer Richtungen, wobei dort Magmenkammern gleichzeitig große Wärmemengen abgegeben haben. Dieser anomale Wärmefluß hat in Gebieten mit mehr oder weniger intaktem, undurchlässigem Deckgebirge hydrothermale Konvektionssysteme in Gang gesetzt, wobei sich vor allem die Eigenschaften der autochthonen Gesteinsserie als hierfür günstig erweisen. Die Bruchtektonik hat die potentiellen Zirkulationsräume vertikal ausgedehnt, das Temperaturgefälle erhöht und damit den Wasserkreislauf in diesem Stockwerk intensiviert.

An der Oberfläche manifestieren sich die Thermalwassersysteme durch :

- erhöhte geothermische Gradienten
- heiße oder warme Quellen von charakteristischem Chemismus
- gemeinsame Bindung von Lagerstätten und Mineralquellen an Störungen
- Gas- und Dampfexhalationen
- Travertinabsätze
- häufige Verkieselungen von Karbonatgesteinen (erst bei fortgeschrittener Abtragung sichtbar)
- Aureolen erhöhter Hg-Gehalte in Böden und Gesteinen.

Die Hg- und Sb-Lagerstätten haben in Gesteinen Platz gefunden, die zum Haupt-Zirkulationsraum gehören oder zu diesem eine hydraulische Verbindung haben. Diese Lagerstätten sind räumliche Endglieder der Ereigniskette, die beim postorogenen Magmatismus beginnt.

Hieraus ergeben sich zwei Folgerungen :

- 1) Man kann mit Hilfe der als aussagekräftig erwiesenen Merkmalsgrößen auch andere Abschnitte des Arbeitsgebietes beschreiben und dadurch neue hoffige Gebiete finden (s. die unmittelbar folgenden Abschnitte).
- 2) Die in der Arbeitshypothese erwähnten Zusammenhänge kann man noch näher untersuchen, indem man die Daten aus dem Arbeitsgebiet mit den experimentell ermittelten möglichen Transport- und Ablagerungsbedingungen für Hg- und Sb-Konzentrationen vergleicht. Diese Aufgabe steht im Kapitel 4. an. Die in der Arbeitshypothese ausgedrückten Zusammenhänge sind teilweise schon von anderen Bearbeitern¹⁾ erkannt, bisher jedoch nicht systematisch - quantifizierend, statistisch - untersucht worden. Ebenso fehlte bisher eine detaillierte inhaltliche Auseinandersetzung mit solchen Zusammenhängen. Eine genauere Erkenntnis der zur Lagerstättenbildung führenden Kausalkette ist auch für die konzeptorientierte Exploration sehr nützlich (s. Punkt 1)).

3.5. Zur Anwendung und Durchführung der Diskriminanzanalyse

Die Diskriminanzanalyse dient dazu, Aussagen über den Identitätsgrad von Probanden (hier : Lagerstätten) hinsichtlich ihrer Eigenschaften zu einer großen Anzahl anderer Probanden zu machen, genauer : ein Maß für die Wahrscheinlichkeit zu finden, daß ein solcher Proband aufgrund der von ihm bekannten Merkmalswerte zu einer vorgegebenen Klasse¹⁾ paßt, oder ob eine Anzahl von Probanden so in zwei oder mehr Gruppen unterteilt werden kann, daß jeder Proband mit hoher Wahrscheinlichkeit einer dieser Gruppen (z.B. Lagerstättentypen) zugeordnet werden kann.

1) LOTTI 1901 b, 1910; DESSAU 1952, 1968; DESSAU & DE STEFANIS 1969; DESSAU et al. 1972.

2) Erläuterung des Begriffes "Klasse" für den hier dargestellten Zusammenhang : Nach erwiesenermaßen relevanten Merkmalen beschriebene Ereignisse können eine deutliche Übereinstimmung zeigen und sollen dann als Klasse bezeichnet werde. So lassen sich die Lagerstätten eines Typs, z.B. die Hg-Lagerstätten des Arbeitsgebietes als eine Klasse zusammenfassen. Diese zeigen dann ein gleichartiges Verhalten, das allerdings nach den Gesetzen der Abweichung vom Idealfall variiert. Lagerstätten eines anderen Typs verhalten sich davon verschieden und grenzen sich daher als eigene Klasse von der ersten ab.

Im hier dargestellten Anwendungsfall galt es, Lagerstätten einer vorgegebenen Art zu finden, das heißt, noch nicht intensiv untersuchte Punkte des Arbeitsgebietes auf das Maß ihrer Übereinstimmung mit den Populationen von Hg- und Sb-Lagerstätten hin zu überprüfen. Die schon bekannten Lagerstätten dienen als *Muster-elemente* in ihrem Verhalten - ausgedrückt durch die Variablenwerte - zur Beschreibung der charakteristischen Eigenschaften eben dieser Klasse.

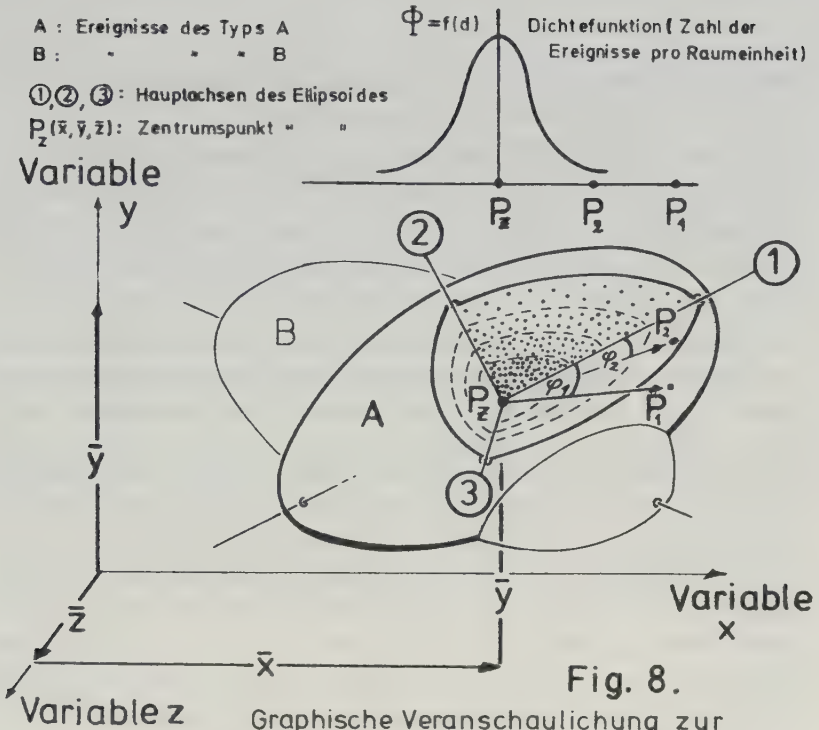
Dabei wird man nun feststellen, daß auch bei sorgfältigster Auswahl der Daten statistische Abweichungen bei jeder Variablen vorliegen. Das muß jedoch nicht nur eine Folge fehlerhafter Messungen oder Beobachtungen sein. Vielmehr zeigt sich in diesen statistischen Schwankungen die Varianzbreite der notwendigen, günstigen oder hinreichenden geologischen Randbedingungen, die die Bildung von Lagerstätten eben dieses Typs ermöglicht haben.

Die Faktorenanalyse hatte eine unerläßliche Vorarbeit zu leisten: Die Prüfung der sich anbietenden Variablen auf signifikante Aussagekraft und die Suche nach ursächlichen Zusammenhängen zwischen den Variablen.

Die Diskriminanzanalyse dient nun zwei Zielsetzungen :

- 1) Beantwortung folgender Fragen : Sind die Hg- und die Sb-Lagerstätten in übereinstimmender Weise ausgebildet ? Handelt es sich bei ihnen um zwei Gruppen unterschiedlicher Entstehungsweise ? Muß man diese Unterschiede bei der Prospektion durch verschiedene Konzepte und Methodik berücksichtigen ?
- 2) Wahrscheinlichkeitsaussagen über mögliche Funde in noch nicht näher untersuchten Gebieten : also *probabilistische*, nicht *deterministische* Aussagen.

Die zweite Aufgabe kann man nur lösen, wenn über die neu zu prüfenden Gebiete ausreichende Informationen vorliegen, die es gestatten, diese Stellen nach ganz denselben Merkmalsvariablen wie vorher die Musterlagerstätten zu beschreiben. Die *neuen* Probanden werden ja als *potentielle* Lagerstätten behandelt, deren Zugehörigkeit zu den Populationen *wirklicher* Erzvorkommen zu prüfen ist. Das bringt natürlich die Einschränkung mit sich, auch die Musterpopulationen nur mit Hilfe derjenigen Merkmale zu beschreiben, über die sich überall im Arbeitsgebiet Auskünfte gewinnen lassen.



Graphische Veranschaulichung zur Diskriminanzanalyse

Anhand der drei Variablen x , y und z werden die Ereignisse der Typen A und B beschrieben. Die Ereignisse (Pünktchen) gruppieren sich in zwei Klassen (Ellipsoide A und B). Im aufgeschnittenen Ellipsoid A erkennt man dessen Hauptachsen (1), (2) u. (3) und den Mittelpunkt P_z mit den Koordinaten $\bar{x}$, $\bar{y}$ u. $\bar{z}$, sowie die Schalen gleicher Ereignisdichten (gestrichelt). Die Dichtefunktion im oberen Teil der Skizze stellt die Ereignisdichten dar, die längs eines Strahles durch das Zentrum des Ellipsoides anzutreffen sind. Der Punkt P_1 gehört nicht, der Punkt P_2 mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zur Klasse der Ereignisse vom Typ A.

Die Fig. 8. verdeutlicht die Grundidee der Diskriminanzanalyse: Ein Ereignis, wie es der Punkt P_1 repräsentiert, gehört mit großer Wahrscheinlichkeit nicht zu dem Typ A, auf keinen Fall zum Typ B. Hingegen ist P_2 mit seinen Variablenwerten dem Typ A ähnlich, gehört jedoch nicht zur Klasse B. Bei P_2 könnte also mit gewisser Wahrscheinlichkeit eine Lagerstätte vom A-Typ zu finden sein, noch eher aber bei Punkten, die näher an P_z liegen.

Die auf ihre Höffigkeit zu untersuchenden Flächenausschnitte sind Teile des ca. 12 500 km² umfassenden Arbeitsgebietes.

Aus Gründen des maximal möglichen Zeitaufwandes konnten die auf ihre Höffigkeit zu berechnenden Flächen zunächst nur in sehr große Elemente - Planquadrate von 4 x 4 km - aufgeteilt werden. Diese Probanden können aufgrund ihrer gewissen Ausdehnung bezüglich vieler Merkmalsgrößen jeweils eine gewisse Palette unterschiedlicher Werte enthalten.

Aus dieser Schwierigkeit sollte folgende Vereinfachung befreien helfen : Man nimmt bei der Beschreibung eines Flächenelementes aus den vorhandenen Werten, die eine jede Variable darin annehmen kann, zunächst den jeweils für das gesuchte Ereignis günstigsten an. Man kennt ihn ja durch Vergleich mit dem entsprechenden Mittelwert bei der Vergleichsgruppe bekannter Lagerstätten. Dadurch müssen nun bei einer ersten Hochrechnung alle Elemente auffallen, die irgendwo besonders günstige Merkmale haben. Beim nächsten Schritt unterteilt man die Flächenelemente und siebt dadurch diejenigen heraus, die als k l e i n e r e Elemente immer noch günstige Werte zu vielen Merkmalen aufweisen. Auf diese Weise kann man den Arbeitsaufwand begrenzen und doch der Forderung nachkommen, für möglichst eng begrenzte und zugleich eindeutig beschriebene Flächen eine Aussage zu machen.

Man könnte sicher von vornherein kleinere Flächenstücke auf ihre Höffigkeit hin untersuchen, wenn eine Möglichkeit zu optischen Eingabe von auf Karten vorliegenden Informationen besteht ¹⁾, oder ein sogenannter Digitizer Karten in Magnetband-Information umsetzen kann.

Den Vorschlag zur Anwendung der Diskriminanzanalyse verdanke ich Herrn Dipl.-Phys. R.DITTEL, darüber hinaus auch die Möglichkeit, ein entsprechendes Rechenprogramm zu benutzen, das unter den gleichen Umständen wie das Programm zur Durchführung der Faktorenanalyse zur Verfügung stand.

Auch die Diskriminanzanalyse ist nur ein Hilfsmittel der vorliegenden Arbeit, deren Volumen nur kurze Diskussionen der Leistungen dieser Methode für das hier dargelegte Problem gestattet. Weitere Angaben stehen im Anhang.

Eine allen Ansprüchen gerecht werdende Darstellung bietet TATSUOKA 1971.

¹⁾ Das leisten spezielle Rechenanlagen, die zur Auswertung von multispektralen Luftbildern oder medizinischen Röntgenbildern etc. entwickelt worden sind.

3.5.1. Ergebnisse aus der Anwendung der Diskriminanzanalyse

Sowohl für Hg als auch für Sb lassen sich im Arbeitsgebiet neue Höffigkeitsgebiete nachweisen, wobei teilweise auch die Ergebnisse aus der Entnahme von Bachsediment-Proben diese Aussage unterstützen (s.Fig. 9.).

Die Berechnung der Höffigkeit wurde jeweils durchgeführt aufgrund :

- ausgewählter, d.h. gut dokumentierter Hg - Vorkommen,
- " " " " " Sb - " " ,
- aller bekannten Hg - und Sb - Vorkommen.

Die zu untersuchenden Flächenelemente hatten bei den verschiedenen Rechenläufen Größen erst von 4 x 4 km und dann von 2 x 2 km.

Die recht geringe Anzahl von Probanden in jeder der genannten drei Vergleichsgruppen führte zu rechnerischen Problemen, z.B. der Notwendigkeit, mit 12 Dezimalstellen genau zu rechnen und daher einen großen Aufwand an Rechenzeit und Speicherplatzbedarf zu treiben. Bei der Anwendung der Sb-Datensätze war das Verhältnis :

Umfang der Vergleichsgruppe (relat.wenige) / Anzahl d. Variablen (viele) ungünstig, was zu lognormal verteilten Dichtewerten (der Lagerstätten-höffigkeit) führte. Bei einem günstigeren Verhältnis Vergleichsgruppen-umfang / Variablenzahl (z.B. im Falle der Hg- und der (Hg+Sb)-Datensätze haben sich der Normalverteilung angenäherte Resultate gezeigt.

Lücken in den über die Flächenelemente angelegten Datensätzen kann man jeweils durch den Mittelwert für die betreffende Variable füllen und ermöglicht so den glatten Ablauf des Rechenvorganges. Bei der Auswertung der Höffigkeitshochrechnung muß man diesen Kunstgriff wieder rückgängig machen, sodaß einwandfrei zu erkennen ist, in welchem Ausmaß jeder Wert des Endergebnisses auf Originalinformationen beruht.

Die Fig. 9. bringt eine graphische Übersicht über die Ergebnisse der Diskriminanzanalyse und eines weiteren Verfahrens mit gleicher Zielsetzung. Dargestellt ist ein Profil durch das Arbeitsgebiet, wobei der Tafone - Distrikt (Sb) und der Monte Amiata - Distrikt (Hg) durchschnitten werden. Als Anhaltspunkte für einen Vergleich mit der Realität sind die tatsächlich entlang des Profiles liegenden Erzvorkommen und als repräsentativ anzusehende Bachsediment-Proben mit eingezeichnet. Ein viertes Histogramm gibt jeweils den Grad an, in dem die Ausgangs-Datenliste eines jeden

Flächenelementes vollständig ist. Daraus soll deutlich werden, daß nicht etwa die Höffigkeit nur da hoch sein kann, wo viel Information erhältlich ist. Vielmehr können - und dafür enthält die Fig. 9. Beispiele - auch wenige Merkmale eines Gebietes die Wahrscheinlichkeit eines neuen Lagerstättenfundes an dieser Stelle als hoch oder als gering erscheinen lassen. Das zeigt ein Blick auf den mittleren Teil (Monte Amiata-Gebiet mit einer Häufung der Hg-Vorkommen) und auf das südl. Drittel (Tafone-Gebiet mit zahlreichen Sb-Vorkommen) des Profiles in der Fig. 9. .

Man erkennt außerdem eine Trennung in Gebiete, in denen entweder vor allem Hg-Lagerstätten oder aber eher Sb-Vererzungen zu erwarten sind. Diese Zweiteilung hat auch in der Realität ein Gegenstück : Die Konzentration dieser Lagerstättentypen auf die Umgebung des Monte Amiata (Hg) und das Gebiet des Tafone-Grabens (Sb). Dieser Zusammenhang soll im Abschnitt 4.1.5. noch er-

Fig. 9. Ergebnisse der Höffigkeitshochrechnung durch Anwendung der Diskriminanzanalyse und des Quader - Verfahrens

Dargestellt sind Werte entlang eines NNE-SSW-Profiles : oben=Sb, unten=Hg.

NNE-SSW-section through the working area as an example of the results obtained with the discrimination analysis (dashed lines d) and with a simple method, which counts the number of times the geological parameters of the given 4 km² elements fall within the mean $\pm$ 1 stand. deviation range of the parameters describing typical Hg- and Sb-deposits (solid lines c). Histogram "b" indicates the degree of completeness of pertinent information at each point. Histogram "a" indicates contents of Hg in stream sediments from the segments : n.d.=not determined; B=background; 1 - 4 anomalous. Arrows with + and - indicate direction of trends! Solid symbols : economic ore bodies; light symbols : subeconomic mineralizations. -

Sezione orientata NNW-SSE con degli istogrammi indicando : d = risultati ottenuti con la "discrimination analysis"; c = risultati ott. con un metodo più semplice, cioè contando, quante volte i parametri geologici di un' area di 4 km² si trovano nella vicinanza (valore medio $\pm$ 1 deviazione med.) dei valori ritenuti tipici per i giacimenti di Hg e Sb; b = quota della disponibilità dei dati necessitati per le calcolazioni; a = tenori di Hg dei sedimenti alluvionali provenienti dalle aree sottoposte alle calcolazioni : n.d.=senza determinazione, B=tenore normale, 1 - 4 anomalie. Freccie con + e - indicano i trends dei risultati! Simboli neri : giacimenti coltivabili; simb. chiari : mineralizzazioni senza valore econ. .

Zeichenerklärung : Pfeile mit + und - geben die Trends der Ergebnisse an! $\blacktriangle$ = Sb-Lag. (abbauwürdig) $\triangle$ = nicht abbaufähig
 $\blacksquare$ = Hg- " " " " $\square$ = " " " "

Histogramm d : Ergebnisse der Diskriminanzanalyse
 c : " " " " Quader - Methode
 b : Vollständigkeit der verfügbaren Information
 a : Hg-Gehalte von Bachsedimenten aus den der Hochrechnung unterworfenen Flächenelementen : n.d.=ohne Angabe, B= regionaler Background, 1 - 4 Werte wie in Tab. 6.

Zeichenerklärung zu Fig. 10. :

-  Travertin
-  Thermal-, Mineral- bzw. Thermomineralquelle
-  Pyroklastit- u. Lavamassen des römischen Vulkanismus
-  Zentrum vulkanischer Extrusionstätigkeit
-  Sedimente des neoautochthonen Zyklus (Ob.Miozän - Quartär)
-  Ausstrichgebiete allochthoner Gesteine (U.Kreide - M.Miozän)
-  Aufbrüche autochthoner Gesteine (?Permotriass.? "Präverrucano" - Oligozän)
-  Erz-Vorkommen : H = Hg , S = Sb ,  = "Mischsulfide" (Fe,Cu, Pb,Zn,Ag)

✱ = aktiver, ✕ = stillgelegter, ✖ = möglicher Bergbau

Hg-Gehalte von Bachsedimenten : < 0,2 ppm ○ 0,2 - 0,4 ppm ●
0,4 - 0,9 ppm ● 0,9 - 4,5 ppm ●
● > 4,5 ppm ●

- eigene Probenahme u. Bestimmung (s.auch 2.7.2.)

● nach DALL'AGLIO et al. 1966

↳ Gas- oder Dampfexhalation

4 ↓ Profil der Fig. 9.

Ortsbezeichnungen : 1 - Manciano, 2 - San Martino sul Fiume, 3 - Monte-
buono, 4 - Catabbio, 5 - Macchia Casella, 6 - Montaùto di
Maremma, 7 - Căpita, 8 - Monte Canino

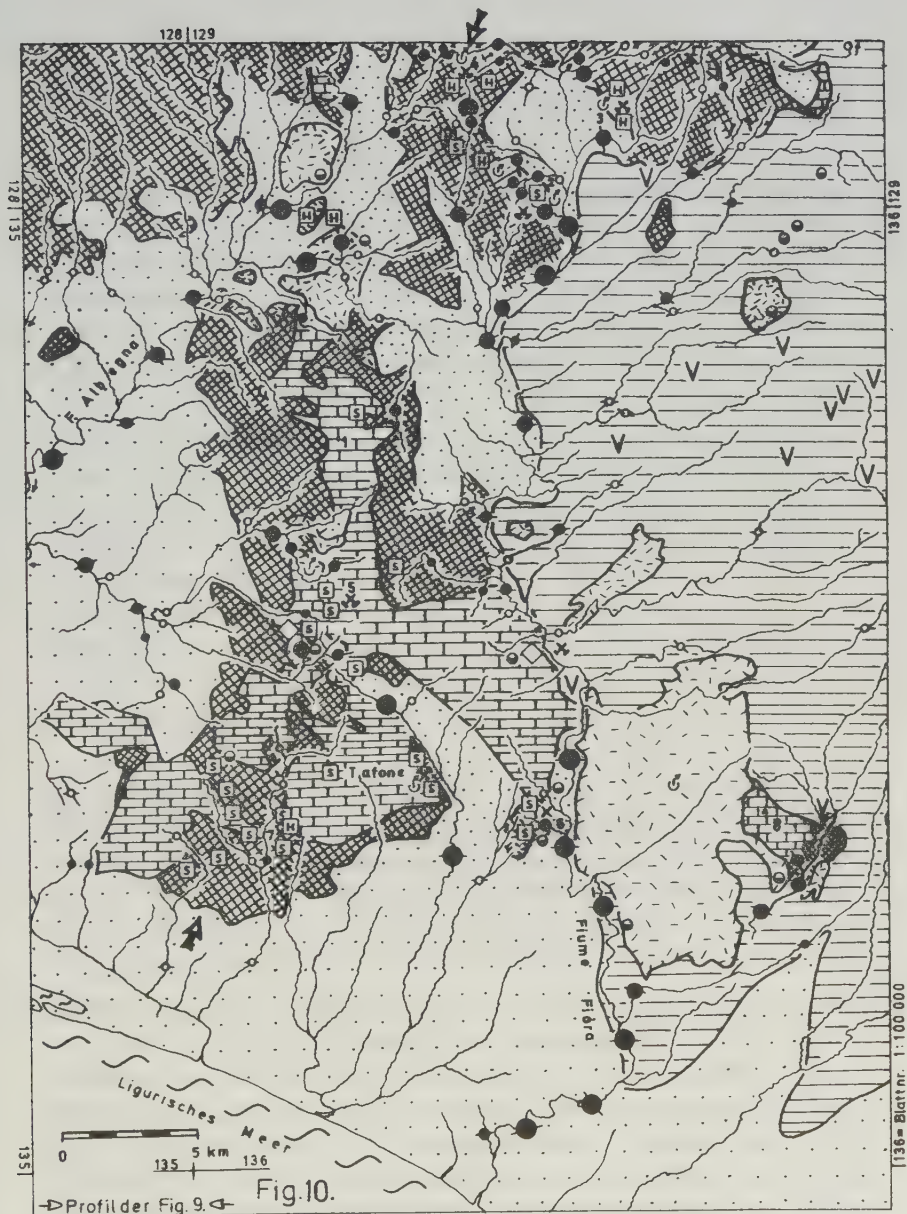
Quellen-Nachweis zu Fig. 10. :

- 1) Geologische Grundzüge nach : CARTA GEOL. D. TOSC.MERID. 1 : 200 000
der AUTQRI VARI 1971, stark vereinfacht und verändert
- 2) Erz-Vorkommen, Gasexhalationen, Quellen nach : AUTQRI VARI 1971
(Kartenbeilagen 1 : 200 000), DESSAU et al. 1972 (Kartenbeilage
1 : 25 000), CARTA GEOLOGICA D'ITALIA 1 : 100 000, Fogli 129,
Santa Fiora und 135, Tuscania
- 3) Hq-Gehalte von Bachsedimenten : z.T. nach DALL'AGLIO et al. 1966

örtert werden.

Die aufgrund der Bachsediment-Analysen bekannten Hg-Anomalien scheinen in einer Reihe von Fällen die Hochrechnungsergebnisse zu bestätigen (s. auch 2.7.2. und 2.7.3.). Einige Flächenelemente zeichnen sich sowohl durch Hg-Anomalien als auch durch günstige Hochrechnungsergebnisse aus und sind daher als neue Präferenzgebiete für die Prospektion anzusehen.

Diese ersten Ergebnisse aus der Anwendung der Diskriminanzanalyse erscheinen ermutigend, jedoch ist angesichts der strengen Voraussetzungen für den sinnvollen Einsatz des Verfahrens Vorsicht geboten. Eine verbesserte Datenqualität und ein Berechnungs-Gitter engerer Maschenweite könnten jedoch in der Zukunft die Aussicht auf verlässliche Ergebnisse erhöhen.



Ausschnitt aus der südtoskanischen Hg- u. Sb-Lagerstätten-Provinz mit dort erhaltenen Ergebnissen der Bachsediment-Prospektion. Zeichenerklärung siehe gegenüberliegende Seite ! - Distribution of Hg- and Sb-deposits and Hg-contents of stream sediment samples in a part of the South Tuscany Hg-Sb-ore province - Distribuzione spaziale di giacimenti metalliferi e di campioni alluvionali mercuriferi in una parte esemplare della Toscana Meridionale.

3.6. Das " Quader - Verfahren "

Dieses Verfahren¹⁾ dient hier ebenfalls einer H ö f f i g k e i t s - hochrechnung. Eine solche Absicherung der Ergebnisse mittels eines weiteren Verfahrens erscheint angesichts der im Abschnitt 3.5. angesprochenen Schwierigkeiten bei der Durchführung der Diskriminanzanalyse - eines auf streng einzuhaltenden Bedingungen beruhenden Klassifizierungsverfahrens - vor allem deshalb notwendig : Wegen des geringen Umfanges der Vergleichsgruppen und wegen der nicht durchweg gegebenen Normalverteilungen bei den Variablenwerten.

Das Quaderverfahren stammt aus der multispektralen Bilddatenauswertung, wo es zur Klassifikation von Oberflächenstrukturen bei nicht gegebener Normalverteilung der Variablenwerte verwendet wird. Es handelt sich um die Anwendung des Mittelwertes und der Standardabweichung aller Variablenwerte, ohne daß diese jedoch wie bei den höheren multivariaten Verfahren (z.B. der Diskriminanzanalyse) über die Kovarianzmatrix miteinander verknüpft werden. Stellt der Mittelwert der Variablenwerte gewissermaßen den Idealwert für eine betrachtete Klasse von Fällen dar, so zeigt die Standardabweichung, in welchem Bereich die Werte schwanken können, ohne als untypisch gelten zu müssen.

Bei der Veranschaulichung dieser Methode durch ein Beispiel mit nur drei unabhängigen Variablen, aufgetragen im rechtwinkligen Koordinatensystem, erscheint eine Klasse (z.B. die Lagerstätten eines Typs) als durch einen Quader definiert, dessen Mittelpunkt die Mittelwerte aller Variablen als Koordinaten hat, und dessen Kantenlängen durch die zweifachen Längen der Standardabweichung ($\pm$ sigma) jeder Merkmalsvariablen festgelegt sind.

Die nicht ursprünglich der so beschriebenen Klasse entstammenden Merkmalskombinationen, deren Aufpunkte auch in diesen Quader fallen, haben dann bezüglich dieser Merkmale eine große Ähnlichkeit mit den Klassenmitgliedern. In entsprechender Weise kann man auch alle Merkmalswerte eines jeden Flächenelementes im Arbeitsgebiet auf ihre Übereinstimmung mit den typischen Eigenschaften von Lagerstätten-Klassen (-Typen) hin prüfen. So erhält man eine Aussage darüber, ob an dem betreffenden Ort eine Lagerstätte des Typs zu erwarten ist.

Ist zuvor - wie im vorliegenden Falle - geprüft und erwiesen worden, ob

¹⁾ Den Vorschlag zur Anwendung u. die Mittel zur Durchführung dieser Methode verdanke ich ebenfalls Herrn Dipl.-Phys. R. DITTEL.

sich die Lagerstättensituationen hinsichtlich der betrachteten Variablen signifikant von den umgebenden, nicht vererzten Gebieten unterscheiden, so bedarf die Anwendung der Quadermethode keiner weiteren Rechtfertigung.

Aus dem Quotienten : $\frac{\text{Anzahl der Merkmalswerte innerhalb der Spanne } \bar{x} \pm G}{\text{Anzahl der möglichen Merkmalswerte im Quader}}$

errechnet sich die prozentuelle Wahrscheinlichkeit, daß im geprüften Flächenelement eine Lagerstätte des betrachteten Typs liegt. Mit Hilfe des Produktes : proz. Wahrscheinlichk. x proz. Vollständigk. des Datensatzes ist es möglich, zu prüfen, inwieweit das Ergebnis auf unergänzten Ausgangsdaten beruht oder wegen der technisch notwendigen Ergänzungen mit Vorsicht interpretiert werden muß.

Fig. 9. zeigt Beispiele für mit diesem Verfahren erhaltene Ergebnisse :

- Die Höffigkeits-Aussage erweist sich als weitgehend unabhängig von der Vollständigkeit der jeweils verwendeten Datensätze.
- Sowohl in der weiteren Umgebung der Hg- als auch der Sb-Lagerstätten lassen bestimmte Gebiete mit höherer errechneter Wahrscheinlichkeit weitere Erzfunde erwarten.
- In einigen, als höffig errechneten Gebieten ergibt sich aufgrund positiv verlaufener Bachsediment-Beprobung eine erste Bestätigung, ohne daß jedoch die Dichte des Entnahmenetzes eine lückenlose Kontrolle ermöglicht.
- Man erkennt deutliche Unterschiede für die Höffigkeit auf Hg und Sb : Im Monte Amiata-Gebiet sind mit höherer Wahrscheinlichkeit neue Hg-Vorkommen zu vermuten, im Tafone-Gebiet dagegen eher Sb-Vererzungen (s. Tafel VI. und zur Diskussion der räumlichen Trennung 4.1.5., S. 156-157).

Fazit : Der Vergleich der Ergebnisse aus der Anwendung der Quader-Methode mit den bereits bekannten Hg-Anomalien in Bachsedimenten und vor allem mit der geologischen Karte - im Licht der u. 2.5.3. und 3.4.3. dargestellten lagerstättengenetischen Konzepte - ermutigt dazu, diesen Weg weiter zu verfolgen. Die Quadermethode ist auch anwendbar, wenn durch weitere Verminderung der Maschenweite bei den Berechnungsgittern die Präferenzgebiete für weitere Prospektions- und Explorationsaktivitäten genauer definiert werden sollen.

3.7. Vergleich der Ergebnisse aus der Anwendung der Diskriminanzanalyse und des Quader - Verfahrens

Mit den beiden Verfahren sind - wie aus der Fig. 9. ersichtlich - recht gute Anfangsergebnisse zustande gekommen, sowohl was die Prüfung anhand der tatsächlich vorhandenen Lagerstätten als auch diejenige aufgrund der Hg-Anomalien in Böden u. Bachsedimenten (vgl. 2.7.2. u. 2.7.3!) betrifft. Die mittels der Quadermethode erhaltenen Resultate erscheinen bei solchen Prüfungen etwas realitätsnäher, sodaß dieser Methode - besonders angesichts der schon mehrfach erwähnten, problematischen Voraussetzungen für die Anwendung der Diskriminanzanalyse - bis zur Verbesserung der Datenqualität der Vorzug zu geben ist.

4. Zur Genese der Hg- und Sb-Lagerstätten der Südtoskana

Die vorangegangenen Kapitel schildern den weiteren geologischen Rahmen, die begleitenden hydrothermalen Erscheinungen und die Ausbildungsweisen der Hg- und Sb-Lagerstätten. Sie enthalten Angaben über die statistisch ermittelte Bedeutung zahlreicher Merkmalsgrößen. Das folgende Kapitel hat nun die Auswertung all dieser noch nicht in so vollständiger Weise zusammen betrachteten Informationen zum Ziel und konfrontiert sie mit den Ergebnissen von Arbeiten experimenteller oder theoretischer Natur.

Auch wenn sich die Möglichkeit abzeichnet, einige Schlaglichter auf die ganze Folge von im Nachhall des postorogenen Magmatismus entstandenen Lagerstätten zu werfen (wie auch schon unter 2.1. angedeutet), so soll sich doch die folgende Diskussion ganz auf die Hg- und Sb-Lagerstätten beschränken, den eigentlichen Gegenstand der hier dargelegten Untersuchungen. Die Metall - Inhalte gestatten ebenso wie auch die Nebengesteine eine solche Zäsur : nämlich zwischen den sich oft noch deutlich als schichtgebunden zeigenden und nur wenig mobilisierten Kies- und Mischsulfid-Körpern einerseits und den weiter gewanderten Hg- und Sb-Vererzungen andererseits.

4.1. Die physikochemischen Bedingungen von Erztransport und -ablagerung

Wegen der erst vor kürzerer Zeit von KLEINEVOSS 1971 und TISCHENDORF, PÄLCHEN & UNGETHOM 1973 zu diesem Thema zusammengestellten Übersichten kann auf eine allzu ausführliche Darstellung verzichtet werden.

4.1.1. Zum einschlägigen Schrifttum

Seit der vor fast einem Jahrhundert erschienen grundlegenden Arbeit von BECKER 1888 (über Hg-Lagerstätten in den westlichen Vereinigten Staaten) ist die Diskussion über die Bildungsumstände der Hg- und Sb-Lagerstätten nie abgebrochen. BECKER gab neben vergleichenden geologischen Überlegungen auch die ersten Anstöße für die Lösung der Entstehungsfragen, aufgrund präziser physikalisch-chemischer Hypothesen.

Beide seiner Arbeitsrichtungen sind weiterverfolgt worden, oft aber unter Trennung der Zielsetzungen. Daher kann man das Schrifttum zu diesem Thema in der folgenden Weise aufteilen :

- a) Beschreibungen von Einzellagerstätten, von Lagerstätten - Distrikten und - provinzen

- b) Überlegungen und Abschätzungen, die möglichen Quellen der Lagerstätten-inhalte betreffend,
- c) Experimentalchemische und
- d) Theoretische physikalisch-chemische Ansätze zur Lösung der Fragen nach Erztransport und -ablagerung,
- e) Beiträge über Beobachtungen an natürlichen Geothermal-Manifestationen mit Schwermetall-Umsätzen.

Die in den Arbeiten zu diesen Themen enthaltenen Informationen und Diskussionsbeiträge werden in den folgenden Abschnitten verwendet.

4.1.2. Überblick über die Ansätze zur Lösung der Frage nach der Entstehung tiefthermaler Hg-/Sb-Lagerstätten

An alle Modelle für den Erztransport ist die Forderung KRAUSKOPF's 1951 zu richten, daß im transportierenden Medium die Erzmetalle in einer Mindestkonzentration der Größenordnung 1 ppm vorliegen müssen. Nur dann ist bei der größten vorstellbaren Durchflußmenge des Mediums die Entstehung einer Mineralisation möglich.

Die Tabelle 9. zeigt, daß solche Mindestkonzentrationen auch für die hier zu betrachtenden Hg- und Sb-Lagerstätten gefordert werden müssen. Dabei darf man folgende Extremwerte für die wesentlichen Parameter annehmen :

- Durchflußmenge : 0,1 l/sec = 0,36 t/h als Spende kleiner Mineralquellen
sei das Minimum
200 t/h die Leistung eines Geothermalfeldes mit mehreren Dampfbohrungen sei das Maximum
- Bildungsdauer : 2,5 M y , die seit Intrusion der posttekton. Plutone,
0,42 M y , die seit dem Ausbruch der nachfolgenden sauren Eruptiva vergangene Zeit als
Maximalwert für die Bildungszeit
- Lagerstätten-Inhalt : 2000 t Hg , kleinere Einzellagerstätte, z.B.
Cerreto Piano
350 000 t Hg , Lagerstätten-Distrikt Monte Amiata
9000 t Sb , einzelne Lagerstätte, z.B. Tafone Sud
27 000 t Sb , Lagerstättendistrikt Tafone
als Maximalwerte .

(Datenquellen : AUTORI VARI 1971, MOISEYEV 1971)

Bei den folgenden Durchflußmengen des Transportmediums in 1/sec bzw. t/h :		Jeweilige hypothetische Dauer der Lagerstättenbildung in Jahren :				
		1	1 000	10 000	100 000	2 500 000 y
und bei Metallkonzentrationen in den Lsgg. :		und die währenddessen erzeugten Erzmetall - Tonnagen (in t) :				
0,1 1/sec = 0,36 t/h						
1	ppm					
1 x 10 ⁻²	3,2 x 10 ⁻³		31,5	315	1 323	7 875
1 x 10 ⁻⁴	3,2 x 10 ⁻⁵		3,2 x 10 ⁻²	0,32	13,2	78,8
1 x 10 ⁻⁶	3,2 x 10 ⁻⁷		3,2 x 10 ⁻⁴	3,2 x 10 ⁻³	0,13	0,78
10 1/sec = 3,6 t/h						
1	ppm					
1 x 10 ⁻²	3,2 x 10 ⁻²		31,5	315	13 230	78 750
1 x 10 ⁻⁴	3,2 x 10 ⁻⁴		0,32	3,2	132	788
1 x 10 ⁻⁶	3,2 x 10 ⁻⁶		3,2 x 10 ⁻³	3,2 x 10 ⁻²	1,32	7,88
56 1/sec = 36 t/h						
1	ppm					
1 x 10 ⁻²	0,32		315	31 500	132 300	787 500
1 x 10 ⁻⁴	3,2 x 10 ⁻³		3,2	31,5	1 323	7 875
1 x 10 ⁻⁶	3,2 x 10 ⁻⁵		3,2 x 10 ⁻²	0,32	13,2	78,8
56 1/sec = 200 t/h						
1	ppm					
1 x 10 ⁻²	1,75		17 500	175 000	735 000	4 735 000
1 x 10 ⁻⁴	1,75 x 10 ⁻²		17,5	1 750	7 350	43 750
1 x 10 ⁻⁶	1,75 x 10 ⁻⁴		0,18	17,5	73,5	438

Tabelle 9.

Calcolazione del tenore minimo di un metallo pesante, con cui una soluzione mineralizzante avrebbe potuto formare i giacimenti di Hg e Sb. Si devono considerare anche i parametri "tempo" e "quantità della soluzione.

Tabelle 9. (Erläuterung s. umseitig!)

Aus der Tabelle 9. kann man ablesen, daß nur Metallkonzentrationen von 10^{-2} ppm und darüber zur Bildung von Lagerstätten der tatsächlichen Größen (unterstrichene Zahlen in der Tab. 9.) führen. Daher scheiden die in der folgenden Liste zuerst angeführten Modelle für den Erztransport als unwirksam aus.

a) Wäßrige Lösung von HgS :

Nach KRAUSKOPF 1951 sind auf diese Weise $2,3 \times 10^{-17}$ ppm (1×10^{-22} mol/l) bei Standardbedingungen löslich, während ein Partialdruck von CO_2 von 1 at. die Löslichkeit des HgS auf $2,3 \times 10^{-14}$ ppm erhöhen würde. Die Anwesenheit von Sb_2S_3 im System $\text{HgS} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{H}_2\text{O}$ würde die Löslichkeit des HgS noch weiter herabsetzen.

b) $\text{H}_2\text{HgS}_2^{2-}$ - Komplex in saurer Lösung :

Abgesehen von der geringen Wahrscheinlichkeit saurer Transportlösungen, die weiter unten noch diskutiert werden wird, bestehen begründete Zweifel an der Existenzfähigkeit dieses Komplexes (KRAUSKOPF 1951, GARRELS 1944).

c) Saure Halogenkomplexe, z.B. $\text{HgS}_{xx} + 4 \text{Cl}^- = \text{HgCl}_4^{2-} + \text{S}_2^{2-}$:

Auch dieses Modell ist nach KRAUSKOPF 1951 abzulehnen, da selbst bei 4 - molaren Cl - Lösungen (d.h. über 140 000 ppm) und sehr niedrigen pH - Werten nur Hg - Konzentrationen von 3×10^{-7} mol/l = 6×10^{-2} ppm zustande kommen. Abgesehen von den pH - Bedingungen (s. b)) sind die Hg - Chlorid-Komplexe nur bei Redoxpotentialen stabil, wie man sie an der Erdoberfläche registriert (TISCHENDORF, PÄLCHEN & UNGETHOM 1973). Im hier diskutierten Fall sprechen auch die zu geringen Cl-Gehalte der Thermalwässer gegen die Anwendung dieses Modells. Thermalquellen haben im Extremfall 7 300 ppm Cl (AUTORİ VARI 1971), beim "mitgerissenen" Wasser (eau de entraînement, BURGASSI et al. 1969) der Bohrung Poggio Nibbio 2 stellte man auch nicht mehr fest.

Tabelle 9. : Abschätzungen mit Minimal- u. Maximalwerten der drei Einflußgrößen "Bildungsdauer", "Durchflußmenge des Transportmediums" und "Erz-Metall-Konzentration darin" geben Hinweise auf die plausiblerweise in Betracht zu ziehenden Bildungsweisen und -zeiträume der Hg- und Sb-Lagerstätten der Südtoskana (u.a. nach Daten von AUTORİ VARI 1971 und MOISEYEV 1971). - Rough estimate of the time, concentration of ore metal in the transporting agent, and of the flow rate of the former needed for the formation of the Hg-/Sb-deposits of Southern Tuscany. Any hypothesis regarding the mode of ore formation must be compatible with the frame of conditions presented in this tabulation.

Chloridkomplexe können allenfalls bei der Zersetzung und Dispersion von Hg-Mineralisationen eine Rolle spielen. Das lassen auch die sauren Wässer vermuten, die sich aus den Mineralquellen bei Erreichen der Erdoberfläche bilden. Nach eigenen Untersuchungen und Ergebnissen von DESSAU 1968 läßt sich an Travertinablagerungen sogar in der Nachbarschaft von Hg-Lagerstätten kein Hg nachweisen. Das stimmt auch mit den Angaben von TISCHENDORF, PÄLCHEN & UNGETHOM 1973 überein (0,2 ppm Hg löslich in Wasser bei 25°C, 1 at., pH kleiner als 6,8 und Eh unter + 500 mV).

d) Thermische Dissoziation von H₂S ($2 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} = 3 \text{ H}_2 + \text{SO}_2$) :

Diese Reaktion würde zwar die für die HgS-Lösung hinderliche Konzentration an H₂S vermindern (KRAUSKOPF 1951), jedoch wird sie erst weit oberhalb der hier in Betracht zu ziehenden Temperaturen wirksam.

e) Obersättigte Lösungen und

f) Kolloide :

haben GARRELS 1944 und KRAUSKOPF 1951 bei ihren Diskussionen der Transportmöglichkeiten mit berücksichtigt, jedoch dann verworfen, weil man sich in der geologischen Realität kaum die Implikationen dieser Modelle (glatte "Gefäß"-Wände, mechanische Ruhe, Abwesenheit von Elektrolyten und Gegenwart von Silicagel) verwirklicht vorstellen kann.

g) HgCl₂ - Gas ($\text{HgS}_{\text{xx}} + 2 \text{ HCl}_{\text{gas}} = \text{HgCl}_{2 \text{ gas}} + \text{H}_2\text{S}_{\text{gas}}$) :

Diese Möglichkeit haben KRAUSKOPF 1951 und SCHRÖCKE 1972 u. 1973 in Erwägung gezogen. Wirksam wäre diese Reaktion aber erst bei höheren Temperaturen (400 - 600 °C) und einem hohen Quotienten $p_{\text{HCl}} / p_{\text{H}_2\text{S}}$ (etwa 1000). Sie eignet sich daher eher zur Erklärung der Extraktion von Hg aus Magmen (SCHRÖCKE 1973). Noch nirgendwo wurden im Arbeitsgebiet in Gasexhalationen, Dampfaustritten oder Thermalquellen große HCl-Konzentrationen festgestellt (prüft man alle Daten bei AUTORI VARI 1971; BURGASSI et al. 1969 und FERRARA, unveröffentlichte Analysenberichte). Dieser Transportmechanismus kann also kaum für die Lagerstättenbildung nahe der Oberfläche eine Bedeutung haben.

h) Organische Hg - Komplexe :

Nach SILLEN & MARTELL 1964 muß man hier mit Bildungskonstanten von $\log K = 0,4$ und $\log K = 26$ rechnen, sodaß diese Komplexe grundsätzlich

als Transportagentien für Hg in Betracht kommen. Außer in der Hg-Lagerstätte von Bågnore wurde noch in keinem Hg- oder Sb-Vorkommen des Arbeitsgebietes das Auftreten größerer Mengen von Kohlenwasserstoff-Substanzen beobachtet (AUTORI VARI 1971). Dieses Transportmodell könnte also nur in einem der vielen Fälle einen Beitrag zur Lagerstättenbildung geleistet haben.

i) Wäßrige Lösungen von $\text{Hg}(\text{OH})_2$ und $\text{Hg}_{\text{elementar}}$:

Nach den Überlegungen von TISCHENDORF, PÄLCHEN & UNGETHOM 1973 muß man auch diese Möglichkeit in Betracht ziehen, da bei Standardbedingungen 60 ppm $\text{Hg}(\text{OH})_2$ und 60 ppb $\text{Hg}_{\text{el.}}$ in Lösung gehen. Dazu sind aber stärker oxidierende Bedingungen und ein schwach alkalisches Milieu nötig, wie man sie nur in Boden-, Grund- und Flußwässern antrifft. So könnte dieser Mechanismus die Dispersion von Hg an der Oberfläche, nicht aber den Transport unter den Verhältnissen in den Prädominanzfeldern von H_2S und seinen Dissoziationsprodukten erklären. Entsprechendes gilt auch für die guten Löslichkeiten von vergleichbaren Sb- und As-Spezies (HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS).

Die im Folgenden charakterisierten Modelle sind am besten mit allen Bedingungen vereinbar, die sich bei der Formulierung der Frage nach der Entstehungsweise der Hg- und Sb-Lagerstätten ergeben.

j) Sulfid - Komplex - Bildung in Na_2S - haltigen Lösungen :

Dieses Modell hat zuerst BECKER 1888 erwogen. Danach haben sich DREYER 1940; GARRELS 1944; KRAUSKOPF 1951; DICKSON 1966; BARNES, ROMBERGER & STEMPROK 1967 und BROOKINS 1972 um die weitere Verfolgung dieser Hypothese verdient gemacht, welche seit den Experimenten von BARNES et al. auch Sb, As und SiO_2 als mögliche Lösungsgenossen mit einbezieht und die damit entstandenen Komplikationen berücksichtigt. So werden auch die immer wieder zu beobachtenden Paragenesen sowie die Trennung von Hg und Sb erklärbar. Bei Anwesenheit von Na_2S werden je nach pH-Wert verschiedene Komplexverbindungen aus Sulfid-, Bisulfid- und Hydrogensulfid-Ionen und aus den genannten Metallen zu wirksamen Lösungsagentien (s. Tabellen 10. u. 11.). Eine ausführlichere Diskussion folgt weiter unten.

k) Thermische Dissoziation von HgS - Bildung einer $\text{Hg}_{\text{el.}}$ - haltigen Gasphase

Die thermische Instabilität des HgS war für KRAUSKOPF 1951 ein Anlaß für

Überlegungen über eine Migration des Hg in Gasphasen. Die Dissoziationsreaktionen : $2 \text{HgS}_{xx} = 2 \text{Hg} + \text{S}_2$ und $2 \text{H}_2\text{S} = 2 \text{H}_2 + \text{S}_2$ wirken in der Weise gegeneinander, daß bei der Anwesenheit von H_2S in der Gasphase Quecksilbersulfid stabilisiert und Hg daher immobil werden muß . Der bei Temperaturen von 200 - 300°C entstehende p_{Hg} läßt bei gleichzeitiger Existenz einer Gas- und einer wäßrigen Phase das Hg hauptsächlich in die Gasphase übertreten. Daher nahm SCHRÖCKE (1972 u. 1973) an, daß besonders im Gebiet des Monte Amiata der Aufstieg des Hg nicht im Niveau des Grundwasser-Siedens enden müsse, sondern - begünstigt durch die Anwesenheit von H_2 - auch in der Gasphase eine Fortsetzung finden könne, gemäß der Reaktion $\text{HgS}_{xx} + \text{H}_2 = \text{Hg}_{\text{gas}} + \text{H}_2\text{S}$. Der hier angedeutete Zusammenhang soll weiter unten (s. 4.1.5.4.) im Licht neuer Daten diskutiert werden.

1) Wasserlöslichkeit von Sb_2S_3 :

Im Gegensatz zu Quecksilbersulfid ist Antimonsulfid bei Standardbedingungen in der Größenordnung der lagerstättenbildenden Mindestkonzentrationen löslich (ca. 1,25 ppm n. HANDBOOK OF CHEMISTRY & PHYSICS). Wie schon weiter oben erwähnt wurde, ist bei höheren Temperaturen und steigenden H_2S -Gehalten der Wässer mit einer stark verminderten Lösungsfähigkeit des Antimonits zu rechnen, sofern nicht die Bildung von Sulfid-Komplexen einen Schwermetall-Transport in Wässern unterstützt.

Fazit : Nach allen theoretischen Überlegungen und Abschätzungen scheinen die Bildung von Sulfidkomplexen für Hg und Sb und die Hg-haltige Gasphase als diejenigen Modelle für den Transport von Erzmعادallen in die Lagerstätten in Frage zu kommen, die nicht auf prinzipielle Schwierigkeiten stoßen und daher in den folgenden Überlegungen berücksichtigt werden sollen.

4.1.3. Chemische und physikalische Parameter der Bildung von hydrothermalen Hg- und Sb-Lagerstätten im Licht neuer Daten aus den geothermisch anomalen Gebieten der Südtoskana

Bei der Erschließung geothermischer Energie sind neue physikalische und chemische Informationen gewonnen worden, mit deren Hilfe man die Diskussion über die Bildungsbedingungen der epigenetischen Hg- und Sb-Lagerstätten erfolgreich weiterführen kann.

WHITE 1955 konstatierte eine Lücke zwischen dem vom Erzvorrat her unbedeu-

tenden Oberflächenmineralisationen, wie man sie in der Umgebung von Thermalquellen findet (s. Anh. A.4.1.), und den Lagerstätten wirtschaftlich interessanter Größe und bezweifelte daraufhin, daß man aus den Beobachtungen an Thermalquellen und ihren Absätzen ganz allgemein die Bildungsweise der Hg- und Sb-Vererzungen erklären könne. Es gibt zwar Erzkörper, die als oberflächennahe Bildungen eine Verbindung zwischen den Quellabsätzen und den sich in größere Teufen (s. Tafel X.(1)) erstreckenden Erzvorkommen herstellen :

- Zinnobererze im Trachytzersatz bei Abbadia San Salvatore (SOC. MERCURIFERA DEL MONTE AMIATA S.P.A., unveröff. Zeichnungen)
- Antimonerze in Opalsintern und verkieselten Lavadecken in Steamboat Springs, Nevada (WHITE 1967)
- Zinnobererze in zersetzten Laven in der "B & B Mine", Esmeralda Cty., Nevada (TUNELL 1964) und in Sulphur Banks, Kalifornien (DICKSON & TUNELL 1968).

Um aber die Entstehung auch der in der Teufe liegenden Erze zu erklären, muß man die Informationen heranziehen, die über die in größerer Tiefe sich bewegenden Medien verfügbar sind.

Man findet sie im veröffentlichten Schrifttum (s.Zitate im Abschnitt 1.6.) und in internen Arbeitsunterlagen der ENEL.

Die in den Abschnitten 3.4.2. - 3.4.3. mitgeteilten Ergebnisse der Faktorenanalyse rechtfertigen ja den Versuch, die Lagerstättenbildung und die geothermische Aktivität mit ihren verschiedenen Merkmalen (geotherm. Gradient, Thermalquellen, Gasexhalationen und strukturelle Situationen) als ursächlich miteinander zusammenhängend zu betrachten. Wegen der anders gelagerten Zielsetzung erfüllen die Auswahl der bei der geothermischen Exploration untersuchten Parameter und die Vollständigkeit der Daten nicht alle Ansprüche der lagerstättenkundlichen Fragestellung. Speziell über die (? möglicherweise beträchtlichen ?) Schwermetallgehalte der produzierten Gase und Dämpfe waren keine Aussagen zu erlangen. Entweder ist eine Antwort auf diese Fragen nie versucht worden oder sie ist für eine Bekanntgabe zu brisant ausgefallen (s. hierzu Tafel X. (4)). Zur Kontrolle der Schlußfolgerungen aus den Diskussionen der Abschnitte 4.1.3. - 4.1.4. wären solche Informationen natürlich dienlich.

Das Modell eines Erzmetall-Transportes durch Sulfidkomplexe in Na_2S -reichen Lösungen wird nun anhand einer Gegenüberstellung von experimentell gewonnenen Daten und von Informationen über in der Tiefe zirkulierende Wässer und deren oberflächennahe Folgeprodukte untersucht. Als Beispiele zur Darstel-

lung dieser Übergangsreihe dienen die :

- geothermische Produktionsbohrung "Villa Madama", ¹⁾
- geothermische Versuchsbohrung "Carboli A", ¹⁾
- geothermische Versuchsbohrung "Poggio Nibbio 2", ¹⁾
- Thermalquellen von Bagni San Filippo, ¹⁾
- Quellaustritte im Tagebau Tafone Sud (s.Tafel VI.).

¹⁾ s.Lokationsverzeichnis im Anhang

Die Tabelle 10. bietet eine Übersicht wichtiger Merkmale und Beobachtungen.

Merkmal/Einheit	geothermische Bohrungen			Thermalquellen:	Mineral-
	(Produktion) Villa ⁺ Madama	(Versuch) Carboli A * ²	(Versuch) Poggio [#] Nibbio 2	Bagni San Filippo ^{\$}	quellen Tafone ^{**S}
Geotherm. Grad. °C/10 m	> 2	2	2,5	0,9	? 0,3 ?
Temperatur °C	230	176	132	44	13
Druck/atm	30	22,5 (geschlossen) 5,4 (offen)	19	1 (an der Oberfl.)	1
pH-Wert	6,5 (Kondenswasser)	n.d.	7,55	7,1	6,2 - 7,5
Produktion t/h	>50	70 Gas + Dampf 39 Wasser	>30 überw. Gas + Dampf	>18	mehrere t/h
Anteil inkonden- sabler Gase	1,3 % Gew.	1 % Gew.	90-95 % Vol.	n.d.	n.d.
Anteil % Vol. H ₂ S	2,8	2,25	0,34	beobachtet	beobachtet
an d. Gasen CO ₂	88,9	92,7	93,1	beobachtet	beobachtet
Höhe ü. NN / m	400	214	760	525	100

⁺FERRARA, unveröff. Analysenberichte d. ENEL; ²ALBO et al. 1974 ; ^{**}SCHECHTL 1976; * CATALDI et al. 1969; # BURGASSI et al 1969; \$ AUTORI VARI 1971, CALAMAI et al. 1971 : plates 2,5,6; CATALDI 1965.

Tabelle 10.

Physikalische und chemische Informationen über eine Übergangsreihe von geothermischen Tiefen-Produkten zu Oberflächen - Manifestationen

Physical and chemical data regarding a hypothetical transition from deep geothermal well water to surface springs - Dati fisici e chimici caratterizzanti la linea (ipotizzata) di sviluppo dai fluidi endogeni (pozzi geotermali) alle manifestazioni superficiali (esempi a destra).

xlvi

Chem. Zusammensetzung von Gasgemengen aus oberflächennahen Austrittsstellen und aus Tiefbohrungen - Chem. composition of gas samples from surficial ehalations (left) and from geothermal deep wells (right) - Composizione chimica di gas provenienti dalle manifestazioni naturali (sinistra) e dai pozzi geotermici profondi.-

Bagni San Filippo : Eine Antiklinale aus autochthonen Trias- Kreidegest. als Kern eines Horstes zwischen dem Radicofani-Graben und der Kollaps-Depression des Monte Amiata. Das Deckgebirge ist über mehrere qkm erodiert.

Tafone : s. Tafel XI., (1).

Die hier skizzierten künstlichen und natürlichen Dampf-/Gas- und Wasserquellen sollen als Beispiele für verschiedene Entwicklungsstadien geohydrothormaler Systeme dienen :

- Sehr heiße Quellen aus intakten , (Villa Madama, Poggio Nibbio 2)
- oder aus bereits durch Erosion geöffneten Konvektionssystemen (Carboli),
- heiße Wasserquellen aus teilweise abgedeckten Hochstrukturen (Bagni San Filippo),
- auf Umgebungstemperatur abgekühlte Quellen (Tafone).

Vor einer Anwendung dieser Informationen in der Lagerstättengenetischen Diskussion sind die folgenden Angaben für ein besseres Verständnis der Argumentationsketten nützlich :

Carboli A : Bei geöffnetem Schieber stellte sich ein "Arbeitsdruck" von 6 atm. ein, also gleich dem Dampfdruck, der zur Siedetemperatur des austretenden Wasser-Dampf-Gas-Gemenges gehört. Die Bohrung förderte allem Anschein nach zugleich Wasserdampf (aus verdampftem Grundwasser) und unverdampftes Grundwasser, was CATALDI et al. 1969 auf die Förderung aus voneinander unabhängigen Wanderungsbahnen im Calcare Cavernoso zurückführen. Das sich dabei ergebende Gemisch enthält auch beträchtliche Anteile aus sehr tiefreichenden Kreisläufen, wie die erwähnten Autoren aus den hohen Alkali- und Borsäuregehalten schließen (s.Tab. 1.). Sie bezeichnen die ganze chemische Zusammensetzung als typisch für die geothermisch aktive Larderello-Region.

Bagni San Filippo : Auf einem Areal von weniger als 1 km² findet man 6 Thermalquellen, 6 Gasexhalationen und zwei Oberflächenindikationen von HgS (CALAMAI et al. 1970 : pl. 1 und frdl. mündl. Auskünfte d. A.CALAMAI). Die Quellen haben Travertinterrassen von ca. 40 ha Fläche und vielen m Mächtigkeit abgesetzt. Die bereits erwähnte Hochstruktur dieser Lokalität weist darüber hinaus noch eine abbauwürdige Hg-Lagerstätte auf. Die Quellwässer enthalten ca. 70 ppm H₂S bzw. dessen Dissoziationsprodukte.

Tafone : Im Antimonit-Tagebau "Tafone Sud" traten zur Zeit der Beobachtungen durch SCHECHTL 1976 und den Verfasser zahlreiche kleine gas- und wasserführende Quellen im Grenzbereich Calcare Cavernoso / Flyschdecke aus. Na, K, Ca, Mg, SO₄, HCO₃ und Cl stellten sich als die wichtigsten gelösten

Substanzen heraus, während kein Fe nachzuweisen war. Darüber hinaus traf SCHECHTL Sb (2 - 100 ppm) und As (qualitativ) als im Wasser gelöste Stoffe an.

Die Tabelle 11. präsentiert die nunmehr in Betracht zu ziehenden Komplexreaktionen, von denen für lagerstättenbildende Prozesse vor allem die Reaktionen (1) - (4) für den Transport von Hg (DICKSON 1966) und Nr. (5) für Sb (BROOKINS 1972) die größte Bedeutung haben.

Die Dissoziation von Na_2S liefert die für die Bildung dieser Komplexe nötigen Liganden HS^- und S^{2-} , weshalb natürlich der Na_2S -Gehalt der lösenden Wässer eine Schlüsselrolle spielt. Mit steigenden Na_2S -Gehalten lösten sich wachsende Mengen von Sb, Hg und As in den Experimenten von DICKSON 1966. Seiner graphischen Darstellung zufolge gingen bei 150 °C, 100 bar und Angebot jeweils nur einer der folgenden Komponenten in Lösung :

mol/kg	ppm				
Na_2S	Na_2S	As	Sb	Hg	SiO_2
0,03 = →	2 340	4 600	2 440	< 100	1 000
0,07 = →	5 460	10 900	6 100	900	2 400
0,20 = →	15 600	15 000	11 600	4 800	7 300

Über die Na- und Sulfid-Gehalte der im Arbeitsgebiet tief zirkulierenden Wässer kann man keine sicheren Angaben machen. Das mitgerissene Wasser ("eau de entraînement", BURGASSI et al. 1969) aus der Bohrung Poggio Nibbio 2 enthält 150 ppm Na. Jedoch ist dieser Einzelwert keineswegs als repräsentativ anzusehen. Die Thermalquellen aus den geothermischen Anomalien des Arbeitsgebietes haben - wie schon im Kapitel 1. gesagt - Na-Gehalte zwischen 10 und einigen 1000 ppm, je nach ihrem zurückgelegten Weg und nach den Verdünnungserscheinungen. Diese könnten - betrachtet man die strukturelle Situation - auch im Falle Bagni San Filippo wirksam sein : Na-Gehalte um 10 bis 20 ppm geben die AUTORI VARI 1971 an.

Die Verdünnung der Komplexlösungen mit schwach mineralisierten Grundwässern führt zur Unterschreitung der für den Schwermetall-Transport unerläßlichen Sulfid- bzw. Na_2S -Konzentrationen und ist daher als ein Mechanismus zur Erzfällung zu betrachten.

Die produktiven geothermischen Bohrlöcher fördern überhitzten Wasserdampf mit Gas, sodaß keine verläßlichen Aussagen möglich sind über die Na- und H_2S -Gehalte der Wässer, die an den Bohrlochsohlen verdampfen. Angesichts

Tabelle 11.

R e a k t i o n		log K bei °C	p _H -Bereich der Prädominanz	ΔF _R ⁰ kcal/Mol	Quelle
(1)	$\text{HgS}_{\text{xx}} + 2(\text{H}_2\text{S})_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{HgS} \cdot (\text{H}_2\text{S})_2 \text{ aq}$	-4,31 20 -3,0 100	< 6,1	+5,88	(1)
(2)	$\text{HgS}_{\text{xx}} + (\text{HS}^-) + (\text{H}_2\text{S})_{\text{aq}} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{HS})_3^-$	-3,59 20	6,1 - 6,9	+4,9	(1)
(3)	$\text{HgS}_{\text{xx}} + 2(\text{HS}^-) \rightleftharpoons \text{HgS}(\text{HS})_2^{2-}$	-3,60 20	ca. 8,5	+4,91	(1)
(4)	$\text{HgS}_{\text{xx}} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{HgS}_2^{2-}$	+0,48 20	> 14	-0,65	(1)
(5)	$\text{Sb}_2\text{S}_3 \text{ xx} + (\text{H}_2\text{S})_{\text{aq}} \rightleftharpoons 2(\text{SbS}_2)^- + 2(\text{H}^+)$	-19,0 25	< 6,1	+36,9	(3)
(6)	$\text{Sb}_2\text{S}_3 \text{ xx} + (\text{H}_2\text{S})_{\text{aq}} \rightleftharpoons (\text{HSb}_2\text{S}_4)^- + (\text{H}^+)$	-5,1 25	< 6,1	+6,84	(3)
(7)	$\text{Sb}_2\text{S}_3 \text{ xx} + 2(\text{H}_2\text{O}) + 2(\text{H}^+) \rightleftharpoons 2(\text{SbO})^+ + 3(\text{H}_2\text{S})_{\text{aq}}$	-36,8 25		+50,56	(3)
(8)	$2 \text{ Sb}_2\text{S}_3 \text{ xx} + (\text{H}_2\text{S})_{\text{aq}} \rightleftharpoons (\text{Sb}_4\text{S}_7)^{2-} + 2(\text{H}^+)$	-10,7 25	< 6,1	+14,5	(3)
(9)	$\text{Sb}_2\text{S}_3 \text{ xx} + 3(\text{H}_2\text{S})_{\text{aq}} \rightleftharpoons 2(\text{SbS}_3)^{3-} + 6(\text{H}^+)$	+1,9 25	< 6,3	-2,92	(3)
(10)	$\text{Sb}_2\text{S}_3 \text{ xx} + (\text{HS}^-) \rightleftharpoons (\text{HSb}_2\text{S}_4)^-$	-2,33 25	6,1 - 14	-3,01	(2)
(11)	$\text{Sb}_2\text{S}_3 \text{ xx} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons 2(\text{SbS}_2)^-$	+0,90 25	> 14	-2,84	(2)
(12)	$\text{As}_2\text{S}_3 \text{ xx} + (\text{HS}^-) \rightleftharpoons (\text{HAS}_2\text{S}_4)^-$	-10,6 25	6,1 - 14	+14,46	(2)
(13)	$\text{As}_2\text{S}_3 \text{ xx} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons 2(\text{AsS}_2)^-$	+2,0 25	> 14	-2,73	(2)

Tabelle 11.

Quellen : (1): BARNES, ROMBERGER
& STEMPROK 1967
(2): SILLEN 1964
(3): BROOKINS 1972

Komplexbildende Reaktionen, die für den Erztransport bei Hg, Sb und As wirksam werden können. - Complexing reactions assumed to be important for the formation of hydrothermal Hg-, Sb- and As-deposits. - Reazioni ritenute importanti nella formazione di giacimenti idrotermali di mercurio, antimonio ed arsenio.

der von einigen Thermalquellen und von den an H_2S reichen inkondensablen Gasanteilen (s.Tab. 10.) der Geothermalfelder her bekannten Werte darf man aber die von DICKSON 1966 vorgegebenen Na_2S -Konzentrationen als in der Natur realisiert annehmen. Nach den Angaben der AUTORI VARI 1971 enthalten die Wässer der Thermalquellen von Bagni San Filippo ca. 70 ppm Sulfide ($= 2,1 \times 10^{-3}$ mol/kg) und erreichen damit ziemlich genau den theoretischen Sättigungswert eines 50 °C heißen Wassers, das bei 1 atm Druck mit einem für die Gasexhalationen der Südtoskana typischen Gasgemenge ($p_{H_2S} = 0,034$ atm) im Gleichgewicht gestanden hat. CATALDI et al. 1969 haben solche Gase untersucht. Bei höheren Drücken ist also mit der Stabilität noch sulfidreicherer Wässer zu rechnen, die damit den Bedingungen der DICKSON'schen Experimente entsprechen.

Nach den Ergebnissen von DICKSON 1966 hat der Gesamtdruck - besonders im hier interessierenden Bereich von 1 bis 30 bar - einen nur sehr geringen direkten Einfluß (ca. $\pm 1\%$) auf die Löslichkeit von Hg, Sb und As. Diese Feststellung steht im Einklang mit der oft beträchtlichen Teufenerstreckung von epigenetischen Hg-Lagerstätten:

- >300 m in der Red Devil Mine, Alaska (MACKEVETT & BERG 1963)
- >800 m im New Almaden-Distrikt, Kalifornien (BAILEY & EVERHARDT 1964)
- >450 m in Abbadia San Salvatore (AUTORI VARI 1971; s.a. Tafel X., (1))
- >300 m in Le Solforate (AUTORI VARI 1971; s.a. Tafel X., (3a)).

Nur in zwei Spezialfällen kann ein Druckabfall die Löslichkeit von Hg, Sb oder As entscheidend herabsetzen:

1) H_2S und seine Dissoziationsprodukte gehen einem Thermalwasser bei Druckerniedrigung verloren und Schwefelwasserstoff bildet zusammen mit anderen, vorher im Wasser gelösten Gasen eine Gasphase. Dann kann das Thermalwasser diese Schwermetalle nur noch in sehr beschränktem Umfange oder gar nicht mehr transportieren. Vorlage für dieses Modell ist die Lokalität Bagni San Filippo. Ein möglicher Weitertransport des Hg in der Gasphase wird im Abschnitt 4.1.4. untersucht.

2) Kommt es beim Druckabfall zum Absieden des Thermalwassers, ist natürlich ebenfalls das Ende des Transportes von Hg, Sb, As und SiO_2 erreicht. Im Arbeitsgebiet sind an vielen Stellen Dampfaustritte aus freigelegten permeablen Formationen, also aus dem tiefen Aquifer beobachtet worden (z. B. Lok. "Monte Fumaiolo", 4,5 km ENE Montaùto di Maremma; "Casa Cagnesi", 2 km NE Monterotondo Marittimo, s. Lokationsverzeichnis im Anhang).

Die Hypothese einer Erzfällung durch Druckabfall steht im Einklang mit den Erkenntnissen im Abschnitt 3.4.2., wonach für die Hg- und Sb-Lagerstätten die Lage über einem nicht mehr gut verschlossenen geohydrothermalen Konvektionssystem typisch ist. Auf solchen Vorgängen beruhen sicher auch die breiten Vererzungsfronten im Grenzbereich Grundwasser / Thermalwasser, die THOMPSON 1954 diskutiert hat, und die auch von ROSS 1942 durch verkieselte, Hg-vererzte Lavadecken in Kalifornien und durch REYNA 1954 anhand von parallel zur Oberfläche angeordnete Sb-Erzlager in gebankten Kalksteinen (in Mexico) belegt werden. Weitere Beispiele für Hg- und Sb-Mineralisationen an den Austrittsstellen siedend heißer Wässer sind im Anhang (A.4.1.) dargestellt.

Die Temperatur kontrolliert in beträchtlichem Ausmaß die Löslichkeiten, besonders diejenige des Hg, die bei ca. 120 °C ein Minimum durchschreitet, während nach unten und besonders nach oben, zu höheren Temperaturen hin, (auch bei 300 °C) die gelöste Menge zunimmt. Jedoch verlieren diese temperaturabhängigen Löslichkeitsunterschiede mit abnehmendem Na₂S-Gehalt der Lösungen an Bedeutung (DICKSON 1964).

Beim Sb nimmt die Löslichkeit mit wachsender Temperatur zu, in den unteren Bereichen stark (Verdoppelung der gelösten Menge im Intervall 25 - 300 °C) und dann nur noch mäßig.

Die Löslichkeits - Temperatur - Kurve für As steigt sogar mit wachsenden Temperaturen immer steiler an.

SiO₂ zeigt hingegen eine kompliziertere Art der Abhängigkeit von der Temperatur, indem die Löslichkeit bei 100 °C ein erstes Maximum durchläuft, dann ein Minimum bei ca. 170 °C und darüber steil ansteigenden Kurven folgt, deren Gestalten mit den unterschiedlichen Na₂S-Gehalten noch stark variieren (DICKSON 1966 : Fig. 8).

Temperaturen bis zu 250 °C und darüber herrschen im Arbeitsgebiet an der Oberfläche des permeablen Komplexes in nach km² messenden Arealen (ALBO et al. 1974; CATALDI et al. 1970; s.a. Tab. 10.). DESSAU et al. 1972 haben die Flüssigkeitseinschlüsse im verkieselten Calcare Cavernoso von Tafone untersuchen lassen und dadurch eine Bildungstemperatur der Sb-Vererzung von 125 °C ermittelt. Die tatsächlich in den geothermischen Konvektionssystemen herrschenden Temperaturen decken also die Bereiche ab, in denen man den Transport von Hg, Sb und As durch Komplexbildung und die Fällung von entsprechenden Erzen erwarten kann. Temperatursenkungen haben bei weniger

als 100 °C einen deutlichen Einfluß auf die Löslichkeit vor allem des Sb und der SiO_2 , weniger auf die des Hg und des As (DICKSON 1966 : Figg. 5 - 7). Das gilt vor allem für höhere Sulfid- und diesen entsprechende Erzmetall-Konzentrationen.

Für das Modell des Transportes durch Sulfid-Komplexe spielt auch der pH-Wert eine Schlüsselrolle, da die jeweils über mehrere pH-Einheiten hinweg stabilen Komplexe unterschiedliche Beiträge zu einer summativen Löslichkeit liefern (s. Tabellen 11. u. 12.), wobei diese letzte Größe die einzige, direkt analytisch überprüfbare ist. Besonders im alkalischen Bereich (pH 9 und darüber - bei niedrigen Temp.) steigt z.B. die Löslichkeit des Hg um fast eine Größenordnung pro pH-Einheit (BARNES, ROMBERGER & STEMPROK 1967 : Figg. 6 u. 7). Den bedeutendsten Beitrag leistet der Komplex HgS_2^{2-} im Experiment. In entsprechender Weise wirken sich hohe pH-Werte auch auf die Löslichkeit von Sb aus, da nach BROOKINS 1972 dem Komplex SbS_3^{3-} die größte Leistungsfähigkeit zuzusprechen ist.

Über den pH-Wert des Wassers in seinem ungestörten Zustand in der Tiefe kann man nur spekulieren. Eine Gleichgewichtseinstellung mit den umgebenden Karbonatgesteinen ¹⁾ würde einen schwach basischen Wert erzeugen und dadurch günstige Bedingungen für einen wirksamen Transport von Hg, Sb, As und SiO_2 schaffen (s. Tab. 12.). Bei den hier relevanten Temperaturen liegt der Neutralpunkt unter pH = 7 (nahe 6), sodaß eine Abkühlung einen Wechsel vom basischen ins saure Milieu bedeuten kann. Die Bildung einer CO_2 - und/oder H_2S -Gasphase würde ebenfalls den pH-Wert verringern. Temperatursenkungen und Druckabfall sind also auch aus diesen Zusammenhängen heraus als wirksame Mechanismen der Erzfällung zu betrachten.

Ohne Kenntnis der tatsächlichen Zusammensetzungen der Wässer in der Tiefe sind Berechnungen des pH-Wertes angesichts der zahlreichen, sich überlagernden Wirkungen verschiedener, meist schwacher Säuren und einiger Salze aus starken Basen und schwachen Säuren unmöglich. Unter diesem Vorbehalt stehen auch die folgenden Abschätzungen zur Möglichkeit von Schwermetalltransporten in typischen Thermalwässern des Arbeitsgebietes.

Deren Ergebnisse faßt die Tabelle 12. zusammen, und zwar für verschiedene pH-Werte. Solche Abschätzungen waren nur unter einem weiteren Vorbehalt durchzuführen : Die Massenwirkungskonstanten der Komplexreaktionen sind - mit Ausnahme der Reaktion (1) - nur für Standardbedingungen bekannt,

¹⁾ Diese Gleichgew.-Einstellung haben PANICHI et al. 1974 durch isotonenchemische Untersuchungen nachgewiesen.

Löslichkeit von Hg, Sb u. As in ppm															ΣS in Mol / kg		
Beispiel	pH Wert	Hg			Sb							As					
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)		(13)		
Beispiel Bohrung Villa Madama bei Monterotondo Marittimo PH neutr. = 5,6	1	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	900	2,2	3200	10^{-16}	0,8	∞	$>10^4$	1,1	0	9	$3,1 \times 10^{-3}$ Die Nummern in der obersten Zeile entsprechen den Nummern d. Reaktionsgleichungen in der Tabelle		
	2																
	3																
	4																
	5,6	9															
	6	90															
	7	900															
	8																
	9																
	10																
Bohrung Poggio Nibbio 2 PH neutr. = 5,9	1	10^{-5}	10^{-6}	10^{-5}	130	0,1	900	10^{-15}	0,2	∞	∞	4,6	10^{-10}	10	$8,9 \times 10^{-4}$ Quellen-Nachweis : 1. Beispiel : FERRARA, unveröffentl. Analysendaten d. ENEL 2. Beisp.: BURGASSI et al. 1969 3. Beisp.: AUTORI VARI 1971		
	2																
	3																
	4																
	5,9	0,13															
	6	1															
	7	10															
	8																
	9																
	10																
San Filippo Bagni, Thermalquellen	7,1	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	7×10^{-3}	13	8 000	10^{-16}	10^{-4}	∞	0,9	34	10^{-9}	75	$2,1 \times 10^{-3}$		
	7,1	10^{-4}	10^{-3}				74 000	10^{-18}	∞	∞	7,5	100	10^{-8}	2126	1 atm.		
				0,01	0,06	38									$1,9 \times 10^{-2}$		
															10 atm.		

Ab schätzung der Löslichkeiten von Hg, Sb und As durch Komplexbildungen, auf der Grundlage von physikochemischen Zustandsdaten aus Hydrothermen der Südtoskana.

Tabelle 12.

Abschätzung der Löslichkeiten von Hg, Sb und As durch Komplexbildungen, auf der Grundlage von physikochemischen Zustandsdaten aus Hydrothermen der Südtoskana.

Tabelle 12.

während man nur hinsichtlich der Lösungs- und Dissoziationsreaktionen (z. B. Hydrolyse des S^{2-}) der übrigen Reaktionsteilnehmer mit Werten rechnen kann, die den Temperaturen der als Beispiele ausgewählten Thermalwässer gerecht werden. Bei einigen der Massenwirkungskonstanten für die Komplexbildung ist aber aus Theorie und Experiment her anzunehmen, daß die Beträge mit wachsenden Temperaturen steigen.

Andererseits ist die Wirksamkeit der Komplexlösungen experimentell erwiesen (DICKSON 1966).

Die Abschätzungen der Tabelle 12. gelten nur für die Anwesenheit je eines der drei Schwermetalle. Die Versuche DICKSON's ergaben ja drastische Verminderungen der Löslichkeiten bei gemeinsamem Angebot ¹⁾, wofür auch die Naturbeobachtung Gegenstücke zu zeigen scheint :

- Hg beschränkt sich auf Spuren in Sb-Lagerstätten,
- Antimonit ist ein seltenes Mineral in Zinnobervererzungen und
- As begleitet Hg und Sb nur als Nebengemengteil.

Auch Hg und SiO_2 stehen sich nach den Erkenntnissen DICKSON's als verdrängende Konkurrenten gegenüber.

In der Seltenheit oder aber den geringen Anteilen von Pb-, Cu- und Zn-Sulfiden in epigenetischen Hg-Lagerstätten haben BARNES, ROMBERGER & STEMPROK (1967 : 978), unter Verweis auf den noch nicht befriedigenden Wissensstand über das Löslichkeitsverhalten dieser Sulfide, ein Argument für die Annahme höherer pH-Werte beim Hg-Transport gesehen. Auch in den Sb- und besonders in den Hg-Lagerstätten des Arbeitsgebietes sind wenig Cu-, Pb- und Zn-Mineralien enthalten, was man als zusätzlichen Hinweis auf die pH-Bedingungen beim Transport der Schwermetalle ansehen kann.

Die Sauerstoff-Fugazität kontrolliert ebenfalls die Bildung der Sulfidkomplexe und damit die Löslichkeit von Schwermetallen. BARNES, ROMBERGER & STEMPROK 1967 haben diese Zusammenhänge einschließlich der Existenzbedingungen der Schwefel-Spezies näher untersucht. Dazu gehören Berechnungen der Sauerstoff-Fugazitäten, bei denen die verschiedenen Spezies vorherrschen.

Die Sulfid-Spezies sind nur bei sehr niedrigen f_{O_2} stabil. Aber höhere Temperaturen und Gesamtschwefel-Konzentrationen vergrößern den Bereich, in dem die Sulfide stabil sind, ganz beträchtlich. Bei

¹⁾ Im Bereich 100 - 200 °C, bei 100 bar und 0,36 mol/kg Na_2S ist sechsmal mehr Sb löslich als Hg (DICKSON 1966 : Fig. 15).

steigenden Temperaturen und Gesamtschwefel-Konzentrationen können selbst um Größenordnungen ansteigende f_{O_2} die Sulfide nicht unterdrücken : Die Obergrenze der Prädominanzfelder für Sulfide liegt bei 25 °C nahe $\log f_{O_2} = -72$ und bei 250 °C nahe $\log f_{O_2} = -30$ (BARNES & KULLERUD 1961). Solche Zahlen haben mehr einen theoretischen als einen direkten praktischen Wert, denn bei Fugazitäten dieser Größenordnung ist eine Gleichgewichtseinstellung kinetisch schwer vorstellbar.

Praktisch heißt das : Selbst unter rigorosen Vorsichtsmaßnahmen sind entsprechende Autoklaven-Versuche nur schwer durchzuführen. Reallogische Systeme von der Größe der geothermischen Konvektionszellen bieten hingegen die zeitlichen und räumlichen Bedingungen, um tief zirkulierende Wässer vollständig, von der Atmosphäre getrennt, zu reduzieren.

Gasanalysen aus den geothermischen Anomalien des Arbeitsgebietes (s. Tab. 1., 4. u.23.) zeigen beträchtliche Anteile von H_2S und H_2 . Die Gaszusammensetzungen, die Temperaturen und Druckwerte, die für die Beispiele Villa Madama, Carboli A, Poggio Nibbio 2 und Bagni San Filippo bekannt, bzw. im letzten Falle als realistisch anzunehmen sind, habe ich für Berechnungen der Sauerstoff-Fugazität benutzt. Die sehr niedrigen f_{O_2} -Werte : 10^{-51} bei 160 °C im Falle Carboli A, und 10^{-74} bei 50 °C im Falle Bagni San Filippo, sollen nur zeigen, daß durch die hohen Wasserstoff-Partialdrücke ein vollständig reduziertes Milieu hergestellt wird, in dem die Sulfid-Spezies vorherrschen und für die Komplexbildung zur Verfügung stehen.

Die Tabelle 12. zeigt Beispiele für die Sulfidkonzentrationen in Thermalwässern des Arbeitsgebietes, die sich durch den hohen p_{H_2S} nach der Reaktionsgleichung $H_2S_{gas} = H_2S_{aq}$ einstellen (Tabellenwerte hierzu bei BARNES & KULLERUD 1961). Daneben stehen die Löslichkeitswerte für Hg, Sb und As, die wegen der oben erwähnten Vorbehalte nur als Anhaltspunkte zu verstehen sind.

Nach experimentellen Ergebnissen und Abschätzungen anhand thermodynamischer Daten müssen Sb- und As-Umsätze relevanter Konzentrationen auch noch bei wesentlich tieferen Temperaturen möglich sein. Dieser Frage ist SCHECHTL 1976 nachgegangen, der zu diesem Zweck zahlreiche E_h - und pH-Messungen an Quellaustritten und in feuchten Tonschichten der Oxidations- und der Zementationszonen der Sb-Lagerstätte Tafone vorgenommen hat.

Die Quellwässer und die Bodenfeuchte im Liegenden (d.h. im Bereich der Zementationszone) weisen schwach bis stark negative (0 bis -100 mV) E_h -

Werte bei recht einheitlichen pH-Werten zwischen 6,2 und 7,5 auf. Darauf folgen nach oben hin über kurze Strecken mit Zwischenstufen deutlich andere Bedingungen : E_h -Werte bis zu +500 mV und pH von 6,5 - 1. Die Quellwässer enthalten zwischen 2 und 100 ppm Sb in gelöster Form und As (qualitativ nachgewiesen). Hg war nicht als gelöste Substanz nachzuweisen.

SCHECHTL (1976 : 52) ist aufgrund seiner Berechnung der Prädominanzfelder der Sb-transportierenden Komplexe (s. Tab. 11., Glgn. (5) - (9)) im E_h -pH-Diagramm und aufgrund seiner Meßergebnisse zu dem Schluß gekommen, daß ein Sb-Transport durch den Komplex aus der Reaktion (10) sehr wohl anzunehmen sei. Jedoch sind die von ihm beim Literaturstudium gefundenen thermodynamischen Daten für den $(SbS_3)^{3-}$ - Komplex sehr widersprüchlich. Aufgrund solcher Daten müsse seiner Ansicht nach (SCHECHTL, frdl. mündl. Mitteilung) schon von geringen Wassermengen die Lagerstätte quantitativ wieder abgebaut werden.

Demgegenüber vertragen sich aber die von SCHECHTL festgestellten Sb-Gehalte der Wässer nach der von ihm auf S. 52 geäußerten Ansicht gut mit dem Modell eines Sb-Transportes durch den $(HSb_2S_4)^{-}$ - Komplex und einer Fällung aus einer 200 ppm - Lösung durch den H_2S -Überschuß in der Zementationszone oder weiter oben durch Oxidation und Ansäuerung.

Am Ende seiner hierzu gemachten Ausführungen gibt SCHECHTL aber zu verstehen, daß er diese lagerstättenkundlich interessanten Sb-Umsätze nicht als die Bildungsbedingungen der Lagerstätte von Tafone ansehe. Vielmehr müßten die Metastibnit-Absätze aus den nicht-thermalen Wässern und die erzmikroskopischen Befunde der Antimonit-Gefüge auf Bildungsprozesse unter ganz unterschiedlichen Umständen zurückzuführen sein. Das steht ganz im Einklang mit den oben erwähnten Temperaturangaben durch DESSAU et al. 1972.

Aufgrund experimenteller Ergebnisse (DICKSON 1966; BARNES, ROMBERGER & STEMPROK 1967) und aller über die Komplexbildung bekannten Daten (Zitate s. Tab. 11.) kann man also sehr wohl annehmen, leider jedoch nicht beweisen, daß Thermalwässer wie diejenigen der eingangs des Abschnittes genannten Lokalitäten in der Lage seien, Hg, Sb, As und in SiO_2 in den für die Lagerstättenbildung relevanten Mengen zu transportieren. Nach den von SCHECHTL in Tafone erhaltenen Ergebnissen ist Sb über weite Temperaturintervalle hinweg (bis herab zu Atmosphären-Temperaturen) transportabel,

sodaß man in diesem Falle sinkende Temperaturen nicht als den einzig ausschlaggebenden Fällungsmechanismus ansehen darf.

Auch bei den möglichen Fällungsbedingungen spielt der Sauerstoff-Partialdruck eine wichtige Rolle :

1) Die wachsenden O_2 -Fugazitäten nahe der Oberfläche - besonders im Bereich der Durchmischung mit jungen Grundwässern müssen eine Schwermetall-Lösung aus dem Stabilitätsbereich der Komplexe führen und damit die Löslichkeiten drastisch reduzieren. Bei einem Karstwasser dürfte - nach rascher Passage der Biosphäre - eine Sauerstoff-Fugazität von 10^{-3} atm nach der Aufheizung auf 50 °C nicht zu hoch gegriffen sein. Kleine Mengen solcher und noch O_2 -ärmerer Grundwässer heben bei einer Mischung mit Thermalwässern deren O_2 -Fugazität über die für den Schwermetalltransport kritischen Grenzen der Prädominanzbereiche für Sulfide.

Auch schon allein die Druckentlastung nahe der Oberfläche, die zum Ausperlen von H_2 aus dem Wasser führt, trägt durch den Fortfall dieses stabilisierenden Gases zum Zerfall der Sulfid-Komplexe bei.

2) Eine noch massivere O_2 -Zufuhr im unmittelbaren Einflußbereich der Atmosphäre senkt zusätzlich den pH-Wert, indem die Oxidation von H_2S zu einer sauren Reaktion führt.

Hierzu hat auch SCHECHTL 1976 interessante Beobachtungen mitgeteilt :

- a) Die sofortige Fällung von Sb aus den Sb-reichen Quellwässern durch künstliche Ansäuerung,
- b) die bei mehrfach wiederholten Experimenten immer wieder auftretenden Fällungen von Metastibnit auf die Antimonitkristalle von Erzproben, die er in Quellkolke gelegt hat.

Der Ansäuerung von Thermalwässern durch Oxidation der Sulfidspezies als einer Fällungsursache gestehen viele Autoren (z.B. WHITE 1955; DICKSON 1964; BARNES, ROMBERGER & STEMPROK 1967) eine gewisse Bedeutung zu. Gerade im Falle der Südtoskana sind aber auch noch die hohen Karbonatgehalte der Wässer zu berücksichtigen, die die H_2S -Gehalte übertreffen und daher - insbesondere vor der endgültigen Druckentlastung - als Puffer wirken. Nach GMELIN'S HANDBUCH DER CHEMIE (8.Aufl., 1953) beobachtet man selbst bei reichlicher Durchlüftung nur eine zögernde Oxidation von Na_2S -Lösungen zu H_2SO_4 . Mit einer den pH-Wert beeinflussenden Oxidation ist

also erst n a h e oder a n der Oberfläche zu rechnen. Das steht im Einklang mit eigenen Beobachtungen : An verschiedenen H_2S -führenden Quellen stellt man mit Indikatorpapier zunächst dem Austritt erst steigende pH-Werte (durch CO_2 -Entgasung) und in einigen m Entfernung stromabwärts saure Werte. Die weißlichen Fäden sulfidoxidierender Bakterien (*Thiobacillus thiooxidans*) zeigen an solchen Orten an, daß bei dieser Umwandlung Organismen eine bedeutende Rolle spielen können.

Anhand der von WHITE 1955 und 1967 dargestellten Beispiele erweist sich, daß im Unterstrom von Quellaustritten noch letzte Reste von Hg aus Thermalwässern gefällt werden können. Gerade bei starken Schüttungen werden übersättigte Lösungen, kleinste Kristallkeime oder andere feine Teilchen aus Hg oder HgS so schnell weiterbefördert, daß es beim Überschreiten der pH- und f_{O_2} -Barrieren gar nicht mehr zur konzentrierenden Ablagerung kommt. Auch die von DALL'AGLIO 1966 im Arbeitsgebiet nachgewiesenen hohen Hg-Gehalte von gut vor der Analyse gefilterten Bachwässern aus der Umgebung des Monte Amiata belegen die Möglichkeit, daß allzu nahe der Erdoberfläche gebildete Hg-Mineralisationen ohne geeignete Konservierungsbedingungen bald wieder zerstört werden können. Deshalb behält die Frage nach den Mechanismen zur Fällung von Erzen in konservierender Umgebung größte praktische Bedeutung, will man die Bildung wirtschaftlich interessanter Erzvorräte verstehen.

Zusätzlich zu allen rein anorganischen Abläufen muß man aber auch - besonders in der Nähe der Erdoberfläche - an die Wirkungen bakterieller Tätigkeit denken, die oft viel effektiver ist. Da die ersten Ergebnisse, die anläßlicher dieser Dissertation im Bereich der Hg- und Sb-Lagerstätten zustande gekommen sind, noch keinen Anspruch auf allgemeinere Gültigkeit erheben können, wird dieses Thema im Anhang erörtert (A.4.2.).

4.1.4. Zur Möglichkeit des Hg - Transportes in der Gasphase

Diese Frage hat mit dem Blick auf die Hg-Lagerstätten am Monte Amiata als erster SCHRÖCKE (1972 u. 1973 : 214 - 216) untersucht. Sein Ansatz bedarf keiner Korrektur, sondern kann mit Hilfe der nunmehr vorliegenden Daten zur Zusammensetzung und zu den Zustandsbedingungen der Gase mit Erfolg weiterverfolgt werden.

Die Produkte der geothermischen Bohrungen weisen recht unterschiedliche Anteile an inkondensablen Gasen auf :

a) Anteil inkondensabler Gase am Dampf-Gas-Gemisch :

Villa Madama	1,3 % Gew.
Piancastagnaio 8	27,7 "
Poggio Nibbio 2	90 - 95 "

b) Relative Anteile einzelner Komponenten an der Gesamt-Gasfraktion :

CO ₂	: 88 - 97 % Vol.
H ₂ S	: 0,5 - 4 "
H ₂	: 0,5 - 4 "
CH ₄	: 0,5 - 4 "
N ₂	: 0 - 2 "

Diese Übersicht ist eine Auswahl aus Daten von BURGASSI et al. 1969, CATALDI et al. 1969 und FERRARA, unveröff. Analysenberichte der ENEL. Die bei den Bohrungen bekannt gewordenen Werte zu den Einflußgrößen Temperatur, Druck, Anteil inkondensabler Gase und dessen Entwicklung im langzeitigen Produktionsversuch lassen erkennen, daß manche Bohrungen Thermalwasserströme angefahren haben, andere dagegen auf Hohlraumssysteme gestoßen sind, in denen die zwei Phasen Thermalwasser und an Wasserdampf gesättigtes Gas existieren können. Die Bohrungen des zweiten Typs fördern nicht etwa nur unmittelbar nach dem Anfahren des permeablen Komplexes den Inhalt von Gas- und Dampfdomen zutage, sondern entlassen auch im jahrelangen Kraftwerksbetrieb dieselben Gasanteile. Deshalb erscheint es sinnvoll, die Möglichkeit des Transportes von Hg in der Gasphase zu untersuchen.

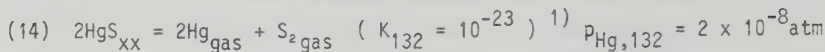
Die einzigen leichtflüchtigen Sb- und As-Verbindungen, die für einen Gastransport in Betracht zu ziehen wären, nämlich Monarsan und Monostiban (AsH₃ u. SbH₃), können wegen Fehlens anderer als für die Standardbedingungen gültiger thermodynamischer Daten nicht diskutiert werden.

SCHRÜCKE 1972 und 1973 diskutiert die Auswirkungen der temperaturabhängigen Mobilisation von Hg aus HgS und von HgCl_{2(gas)} unter Berücksichtigung verschiedener Partialdrücke von H₂ und H₂S. Für einen HgCl₂-Umsatz fehlen bisher die entsprechenden Anzeichen in den oberen tektonischen Stockwerken. Auch die Mobilisation von Hg in Form verdampfenden elementaren Quecksilbers braucht wegen der Allgegenwart von H₂S im Untergrund (s.o.) nur anhand des Systems HgS_{xx}-Hg_{gas}-H₂S_{gas}-S_{2(gas)}-H_{2(gas)} untersucht zu werden.

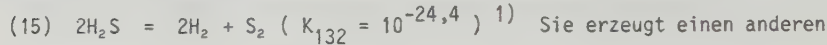
Aus den oben angegebenen Daten ergibt sich unter Verwendung des Ansatzes von SCHRÜCKE 1973 für das Gas-Dampf-Gemisch der Bohrung Poggio Nibbio 2 (s.Tab. 1.) :

$$p_{H_2} = 9,3 \times 10^{-2} \text{ atm}; \quad p_{H_2S} = 5,9 \times 10^{-2} \text{ atm}; \quad p_{O_2} = 4,5 \times 10^{-54} \text{ atm}$$

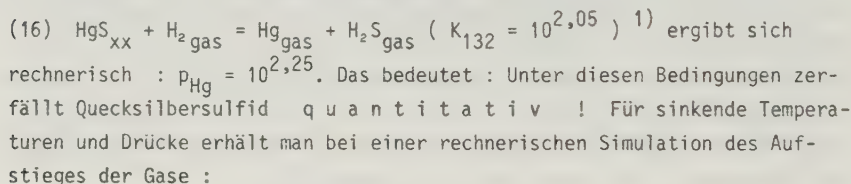
Aus der thermischen Dissoziation von HgS bei 132 °C erhält man :



Das würde einem Hg-Gehalt von $2,6 \times 10^{-5}$ ppm im Gas-Dampf-Gemisch entsprechen. Die thermische Dissoziation von H_2S kommt aber hinzu :



$p_{\text{S}_2} : p_{\text{S}_2} = 10^{-7,5}$ atm, der höher ist als derjenige aus der Reaktion (14) zu $p_{\text{S}_2} = 10^{-8,0}$. In jedem Falle hemmt der Partialdruck des H_2S die thermische Dissoziation des HgS. Bei tieferen Temperaturen verstärkt sich dieser Effekt : bei 27 °C ist der Hg-Partialdruck um noch zwei Größenordnungen geringer. Die Anwesenheit von H_2 im System drückt aber die Reaktion (15) nach links und vermindert den S_2 -Partialdruck auf 10^{-25} , wenn man die tatsächlich vorhandenen H_2 -Partialdrücke in die Rechnung einbezieht. Dann sind die Transportbedingungen für Hg nach der Reaktionsgleichung (14) wesentlich besser : Der p_{Hg} erreicht dann etwa 1 atm. Nach der von SCHRÖCKE (1972 und 1973) außerdem angegebenen Reaktion :



100 °C; $p_{\text{ges.}} = 16$ atm; $p_{\text{Hg}} = 10^{-0,26}$ atm ca. 16 % Gew. Hg im Gas

50 °C; $p_{\text{ges.}} = 12$ atm; $p_{\text{Hg}} = 10^{-2,36}$ atm ca. 0,2 % Gew. Hg " "

27 °C; $p_{\text{ges.}} = 4$ atm; $p_{\text{Hg}} = 10^{-3,3}$ atm ca. 600 ppm Hg " "

Diese Zahlen unterstützen die schon von SCHRÖCKE 1972 gezogene Schlußfolgerung, daß aufgrund der stabilisierenden Wirkung des Wasserstoffes ein Hg-Transport in Gasform bis in sehr oberflächennahe Bereiche möglich sein müsse.

Die Aktualität des hier hergestellten Zusammenhanges zwischen gasreichen Konvektionszellen und Hg-Lagerstätten wird durch die in der Tafel X.,(3 a) dargestellte Verknüpfung der Bohrungen Poggio Nibbio 2 und 4 und der Hg-Grube von Le Solforate verdeutlicht. Die von 300 m Teufe bis zum Tages-

1) Die Massenwirkungskonstanten wurden interpoliert aus den bei SCHRÖCKE 1972 angeführten Werten.

ausbiß reichenden Fortsätze des Erzkörpers zeigen, daß Temperatur- und Drucksenkung nicht die einzig entscheidenden Fällungsfaktoren gewesen sein können, da gemäß den oben mitgeteilten Rechenergebnissen auch bei Oberflächenbedingungen noch Hg-Umsätze von lagerstättenbildenden (bzw. auch -zerstörenden) Ausmaßen möglich sind. SCHRÖCKE (1972 und 1973) betrachtet die Oxidation der H_2S -, S_2 - und H_2 -führenden Gasgemenge im Kontakt mit dem Sauerstoff der Atmosphäre als den ausschlaggebenden Faktor der Erzfällung: "Wenn p_{H_2} genügend groß ist, wird trotz sinkender Temperaturen bis zum Beginn der Oxidation die Abscheidung von HgS völlig unterbleiben." (SCHRÖCKE 1972 : 142). Obwohl dieser Aussage wegen der bekannten Trägheit der Oxidation von H_2S und H_2 in Gasgemengen bei tieferen Temperaturen eine gewisse Reserve entgegengebracht werden muß, scheinen doch die folgenden Befunde die Annahme einer Wechselwirkung von tief eingedrungener Bodenluft und aufsteigenden Gasen zu stützen :

- 1) Gasausbrüche innerhalb der Grube von Solforate zeigen im Gegensatz zu anderen Gasexhalationen verminderte H_2S - und CH_4 -Gehalte, dafür aber 1,5 % Vol. O_2 (s.Tab.4.).
- 2) BALDI et al.(1973 : Tab.2) führen zahlreiche Analysen oberflächlicher Gasaustritte aus Aufschlußgebieten permeabler Gesteine an, aus denen eine negative Korrelation zwischen den H_2S - und CH_4 -Gehalten einerseits und den N_2 - und O_2 -Gehalten andererseits abzulesen ist(s.Tab.23.).

Außerdem ist natürlich bei der Wechselwirkung zwischen Gasexhalationen und Grundwässern eine saure Reaktion zu erwarten : Zunächst eine schwächere durch Lösung von CO_2 und H_2S , dann im Einflußbereich des atmosphärischen Sauerstoffes eine stärkere durch die schon erwähnte Oxidation der Sulfide. Anhand dieser Wechselwirkungen wird die Verdrängung von Calcit durch Zinnober in kalkhaltigen Gesteinen (so z.B. auch den kalkigen Grauwackensandsteinen in Solforate) verständlich. Sekundäre Gipsbildungen belegen die Oxidation von Schwefelwasserstoffgas beim Durchlaufen von Bodenwasser.

Ein Blick auf die Tabelle 3. zeigt, daß in der Lagerstätte von Solforate auch kleine Mengen an Antimonit, Arsensulfiden, Pyrit, sekundärem Quarz, Calcit und Tonresiduen auftreten können. Zinnober kommt vor in Form diffuser Imprägnationen, die von nur mit pulverigem HgS bedeckten Klüften her ins Nebengestein ausstrahlen. Man darf daher dieses Erzvorkommen nicht allein als Produkt des Gastransportes ansehen, jedenfalls solange nicht, wie bei einem solchen Modell die Bildung von As- und Sb-Sulfiden nicht

plausibel erklärt werden kann. Denkbar ist also auch eine Ablösung der hydrothermalen Erzbildung durch eine spätere Phase des Hg-Transportes durch Gas. Diese Hypothese ist mit der Beobachtung der Zinnobertapeten auf den Wänden offener Klüfte gut zu vereinbaren.

Dieses kompliziertere Entstehungsmodell einer Hg-Lagerstätte läßt sich auch anhand der Daten rechtfertigen, die über die örtliche geothermische Anomalie - das Feld "Poggio Nibbio" - vorliegen. Es hat den Höhepunkt seiner Entwicklung wahrscheinlich schon längst überschritten, wie man aus einer Gegenüberstellung mit dem größten- und lagemäßig vergleichbaren Feld "Piancastagnaio" (s.Tafel VIII.) folgern kann :

Parameter/Einheit	Piancastagnaio-Bohrung 8	Poggio Nibbio-Bohrung 2
Entfernung vom Monte Amiata / km	7,0	7,5
geotherm.Gradient a.d. Oberfläche/ °C/10m	4,5	2,5
Deckgebirgs-mächtigkeit / m	520	490
Temperatur a.d. Oberkante d. Cal-care Cavernoso / °C	230	132
Druck an der Bohrlochsohle / atm	30	19
Anteil inkondensabler Gase im Dampf / % Gew.	22	90 - 95
Produktives Feld ?	ja	nein

Daten aus : BURGASSI et al. 1969; FERRARA, unveröff. Analysen der ENEL

Die Bohrung Piancastagnaio 8 steht stellvertretend für produktive Geothermalfelder mit hohen Temperatur-, Druck- und Gradientenwerten und mäßigem Gasgehalt, während ich die entsprechenden Werte im Falle des unproduktiven Feldes Poggio Nibbio, geringere Temperatur- und Druckbedingungen, niedriger Gradient und hoher Gasgehalt, für Anzeichen einer bereits nachlassenden geothermischen Anomalie halte. Diese hat jedoch auch bei geringem Thermalwasser-Ausstoß noch ein großes Potential zur Bildung von Hg-Lagerstätten : durch den Transport von Hg in der Gasphase.

4.1.5. Schlußfolgerungen aus der Zusammenschau von Geländebefunden und experimentell gewonnenen Erkenntnissen

Den Mindestanforderungen an plausible Entstehungsmodelle für die Hg- und Sb-Lagerstätten der Südtoskana scheinen die in den geohydrothermalen Konvektionszellen herrschenden Bedingungen zu genügen. Die statistische Prüfung hat für eine größere Anzahl von Parametern Übereinstimmungen gezeigt, die die Annahme eines ursächlichen Zusammenhanges zwischen den geothermischen Anomalien und den epigenetischen Hg- und Sb-Lagerstätten rechtfertigen. Andererseits läßt sich diese Verknüpfung durch die Konfrontation von Daten aus diesen Anomalien des Arbeitsgebietes mit experimentalchemischen Ergebnissen unterstützen (Schrifttumshinweise hierzu in den Abschnitten 1.6.3. u. 4.1.2.).

Außer zur Lagerstättenbildung sind nunmehr auch Erklärungen zur räumlichen Anordnung der verschiedenen Lagerstättentypen innerhalb der Erzprovinz möglich.

Die Schlußfolgerungen aus der Diskussion der möglichen Lagerstättenbildenden Prozesse lassen sich so zusammenfassen :

Für einen Transport von Hg, Sb und As durch Sulfid-Komplexe in Na_2S -reichen Lösungen scheinen die notwendigen Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbedingungen hinsichtlich förderlicher und hinderlicher Lösungsgenossen gegeben zu sein.

Die für diese Transportweise günstigen pH-Werte kann man in den Hydrothermen des Arbeitsgebietes noch nicht als nachgewiesen ansehen. Jedoch trifft man auf Einzelwerte und auf indirekte Hinweise, die in ihrer Gesamtheit eher für die Existenz von pH-Bedingungen sprechen, die mit dieser Modellvorstellung in Einklang stehen.

Auch für den möglichen Transport von Hg in der Gasphase lassen sich gewichtige Argumente anführen. Es wäre dies eine von zwei Möglichkeiten, die so weitgehende Trennung in Hg- und in Sb-Lagerstätten verständlich zu machen. Die andere Erklärung für dieses Phänomen ist in den experimentellen Ergebnissen zu sehen, denen zufolge diese Schwermetalle um die komplexbildenden Liganden konkurrieren. Eine solche Trennung verschiedener Erzmetalle aufgrund unterschiedlicher Transportfähigkeit in Lösungen und Gasen wurde auch schon von THOMPSON 1954 bei genetischen Überlegungen zu den Hg-Vorkommen des Terlingua-Distriktes in Texas diskutiert.

Auch wenn man das Hg wegen der Möglichkeit des Transportes in der Gas-phase als das gegenüber Sb und As geochemisch "mobilere" Element bezeichnen kann, so genügt diese pauschale Betrachtungsweise sicher nicht, um das Auftreten von Lagerstätten beider Typen in ihren jeweils häufigsten Wirts-Formationen zu erklären. Schon eine nähere Betrachtung der Lagerstätte Solforate zwingt zur Aufgabe des einfachen Konzeptes, die Hg-Lagerstätten seien auf Gastransport zurückzuführen und nur die Antimonit-Vorkommen seien hydrothermaler Entstehung. Dann bleibt aber wiederum unerklärt, warum sich die Sb-Lagerstätten, mit geringfügigen Abweichungen, im permeablen Komplex aus mesozoischen Karbonatgesteinen gebildet haben, und die Hg-Vorkommen fast ebenso ausnahmslos ober- und außerhalb des eigentlichen geothermalen Zirkulationsraumes auftreten (s. Tafeln X. u. XI.).

Weder ist bisher im Arbeitsgebiet ein vertikaler Stapel aus einer Lagerstätte des mobileren Hg im Deckgebirge über einem Sb-Erzkörper (im permeablen Komplex) angetroffen worden, noch gibt es irgendwo eine Abfolge von mengenmäßig relevanten Erzbildungsphasen des Hg und des Sb in einer Lagerstätte. Daraus ergeben sich drei Gedanken :

- 1) Die Lage jeweils des Gesteinskörpers, der die Erzmehalle an das Transportmedium abgegeben hat - sei er magmatischer oder metamorpher Entstehung - bestimmt, ob irgendwo eine Hg- oder eine Sb-Lagerstätte zustande kommen kann. Gegen ein solches Modell der Trennung aufgrund der spezifischen Quelle sprechen die bisher weltweit als typisch bekannten Hg- und Sb-Gehalte der meisten Gesteine (s. Tabellen 13. u. 14.), die keine allgemeine Separierung dieser beiden Metalle erkennen lassen.
- 2) Der Mechanismus der Extraktion von Hg, Sb und As aus Magmen oder aus festen Gesteinen könnte für jedes dieser Metalle verschieden oder von unterschiedlicher Wirksamkeit gewesen sein. Das ist z.B. nach den von SCHRÖCKE (1973 : 122, 200, 214-216) zusammengetragenen Informationen denkbar. Jede weitere Verfolgung dieses Gedankens mit dem Ziel, die Anordnung der Lagerstätten in der Erzprovinz Südtoskana auf diese Weise zu erklären, fände auf dem Felde der reinen Spekulation statt und muß daher unterbleiben.
- 3) Wie schon bei der Auswertung der Ergebnisse aus der Faktorenanalyse gesagt, gehört die typische Hg-Lagerstätte des Arbeitsgebietes in das "Dach" einer mehr oder weniger unverletzten geothermischen Konvektions-

zelle, während man die Sb-Lagerstätten fast ausschließlich im weitgehend freigelegten Zirkulationsraum von inaktiv gewordenen Geothermalsystemen findet (vgl. Tafeln VI. u. VIII.). Wo also die Erosion das Niveau einer Sb-Lagerstätte erreicht, sind die Wirtsgesteine für Hg-Lagerstätten längst abgetragen worden. Das ist ein äußerlicher - oder geometrischer - Grund für die Trennung dieser beiden Lagerstättengruppen. Er ist aber mit den anzunehmenden Entstehungsbedingungen für Erzvorkommen beider Typen eng verknüpft : Nach den im Abschnitt 4.1.3. mitgeteilten experimentellen Erkenntnissen kann es keinen Stapel gleichzeitig übereinander entstehender Hg- und Sb-Erzkörper geben, 1. weil die Anwesenheit von Sb die Komplexlöslichkeit des Hg entscheidend vermindert und dadurch die Bildung einer solchen Hg-Lagerstätte von vornherein unterdrücken müßte, 2. weil unterhalb einer gerade entstehenden Hg-Lagerstätte vom Typ Abbadia San Salvatore keinerlei spezifische Bedingungen zur Fällung des Sb anzunehmen wären. Vielmehr deutet sich ja an, daß die Komplexbildung mit Antimon weniger von der Senkung der Temperatur und des pH-Wertes beeinflußt wird als diejenige des Quecksilbers. Aus solchen Überlegungen heraus läßt sich die Anordnung der Hg- und Sb-Lagerstätten im Raum Südtoskana durch das folgende - vereinfachende - Modell des von mir vermuteten Ereignisablaufes erläutern :

- (1) Ein geothermisches Konvektionssystem erreicht den Höhepunkt seiner Entwicklung. (Beispiel : Geothermalfeld Piancastagnaio)
- (2) Hg-Lagerstätten entstehen an Leckstellen des abdeckenden Gebirges. (Beispiele : Hg-Gruben von Solforate u. Abbadia S.S., Taf.X.(1)+(3a))
- (3) Das "Dach" des Konvektionssystems und die darin enthaltenen Hg-Vorkommen geraten in den Einflußbereich der Erosion. (Beispiel : Die Nachbargebiete der Gruben von Selvena u. Cornacchino, Taf.X.,(7))
- (4) Das Konvektionssystem wird erheblich gestört, sodaß sich ganz andere Temperatur- und Druckbedingungen einstellen. In dieser Spätphase ist vor allem Antimonit noch mobil. Daher können am strukturellen Gipfel des permeablen Körpers noch Antimonitvererzungen entstehen. (Beispiel : Tafone, Tafel XI, (1))
- (5) Die geothermische Aktivität klingt ganz aus. Die Konvektionszelle mit ihren Antimonerzen wird ganz abgedeckt. Beispiele hierfür findet man auf Tafel XI.

Diese Darstellungsweise läßt sich auch anhand von zahlenmäßig belegbaren

Aussagen stützen (Beispiele aus der Tab. 8.) :

- Die Erzmetall-Tonnagen der Sb-Lagerstätten bleiben im Mittel unter der Größenordnung der Hg-Vorkommen (s. A.2.3.). Das steht im Einklang mit der Annahme der Bildung von Sb-Lagerstätten zur Zeit der nachlassenden geothermischen Aktivität.
- Die Sb-Lagerstätten sind weniger eng mit Thermalquellen und Gasexhalationen benachbart. Die zugehörigen Quellen haben niedrigere Temperaturen als diejenigen in oder nahe bei Hg-Vorkommen.
- Die Sb-Lagerstätten liegen an Orten mit schwach oder gar nicht mehr anomalen geothermischen Gradienten, ohne daß es darum in ihrer Nähe an Zeichen ehemaliger geothermischer Aktivität fehlte (Travertinterrassen, Sulfidlagerstätten höherer Bildungstemperatur, Hg-Aureolen in Alluvionen; s. Tafeln VI. u. VIII., Fig. 9. u. Fig. 10.).

Diese Modellvorstellung macht auch verständlich, warum die zonare Gliederung der im Abschnitt 2.1. aufgezählten Lagerstätten nicht überzeugend gelingen will (s. Tafel VI.) : Entständen Lagerstätten aller Typen zugleich, so müßte man konzentrische Ringe von jeweils vergleichbaren Lagerstätten, mit von Ring zu Ring nach außen abnehmenden Temperaturen sehen können.

Tatsächlich ballen sich aber die Hg- und die Sb-Lagerstätten separat in gewissen Gebieten : Hg-Distrikt Monte Amiata und Sb-Distrikt Tafone sind Beispiele. Dabei "meiden" sie auch die engere Nachbarschaft von hochthermalen Lagerstätten und Aufschlüssen von Plutonen. Beispiele hierfür finden sich auf den Blättern 119, 120 und 127 : Hochthermale Zentren mit Plutoniten in den Kernen und kontaktmetasomatischen, sowie Ganglagerstätten von Sn, Cu, Fe, Pb, Zn, Ag in schalenförmiger Anordnung liegen in größerem Abstand zu Hg- und Sb-Vorkommen. In allen Fällen einer Vergesellschaftung von Plutonen und hochthermalen Lagerstätten haben die Intrusionen das Niveau des Calcare Cavernoso erreicht oder sind ihm sehr nahe gekommen (AUTORI VARI 1971, CARTA GEOL. D'ITALIA 1 : 100 000, Bl. 119, 120, 127), so daß dort höhere Temperaturen geherrscht haben müssen. Im Gegensatz dazu besteht zwischen den jetzt produktiven geothermischen Konvektionszellen und unterlagernden Plutonen ein größerer Abstand, verallgemeinert man diese, im Falle des produktiven Bezirkes von Larderello durch sehr tiefe Bohrungen bewiesene (frdl. mündl. Mitteilung durch R. CATALDI) Aussage. Da nun gerade für geothermische Konvektionssysteme vom Typ Larderello und die geologische Situation der Hg- und der Sb-Lagerstätten überzeugungs-

kräftige Übereinstimmungen bestehen, wird die Trennung der Hg- und Sb-Lagerstätten auf der einen Seite von den höherthermalen auf der anderen verständlich : Nur wo Konvektionsysteme von der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Art sich haben entwickeln können, sind auch Hg- und Sb-Lagerstätten entstanden.

4.1.6. Zur Frage nach der Herkunft der Lagerstätten - Inhalte

Auch wenn mangels geeigneter Daten jede Antwort auf die Frage nach der Herkunft der Lagerstätteninhalte spekulativen Charakter haben muß, sollen die möglichen Lösungsansätze angesprochen werden, um damit Anregungen für weiterführende Arbeiten zu geben.

Die eindeutigen Argumente gegen eine Schichtbindung der Hg- und Sb-Lagerstätten der Südtoskana brauchen nicht noch einmal wiederholt zu werden.

Als mögliche Erzlieferanten könnten in Betracht kommen : Basische, intermediäre oder saure magmatische und sedimentäre Gesteine. Aus dieser Liste fehlen aber im Arbeitsgebiet die sonst häufig mit Lagerstättender Hg-Sb-W-Formation zusammen auftretenden Andesite (HÖLL 1966). Basische und intermediäre Extrusivgesteine sind fast ganz auf die SE-Ecke des Arbeitsgebietes beschränkt (s. Tafel VI.) und kommen daher nicht allgemein als Erzbringer in Frage.

Angaben über die Hg-, Sb- und As-Gehalte der Granodiorite, Granite und zugehörigen Gang- und Extrusivgefolgschaften fehlen bisher für das Arbeitsgebiet. In den Tabellen 13. und 14. stehen Werte, die nach dem derzeitigen Forschungsstand als typisch für eine Reihe von Gesteinen anzusehen sind.

Erhöhte Schwermetallgehalte in den posttektonischen Magmatiten würden eine Verbindung zu den Hg- und Sb-Lagerstätten vermuten lassen. Jedoch wären "niedrige" bis "normale" Werte noch kein schlüssiger Beweis gegen eine solche Verbindung, denn die magmatischen Gesteine müßten ja nach anfänglichem, relativem Reichtum an Hg oder Sb einen Verlust (eben die jetzigen Lagerstätteninhalte) erlitten haben, und daher bräuchte sich der genetische Zusammenhang nicht mehr deutlich im Spurenelement-Gehalt der Magmatite zu äußern (vgl. hierzu die Diskussion der Extraktion von Hg aus Magmen bei SCHRÖCKE 1973 : 214-215).

Die Tabellen 13. und 14. enthalten Abschätzungen der notwendigen Volumina, um aus Plutoniten "normaler" Schwermetallgehalte die bekannten Lagerstätteninhalte zu liefern : 4 000 bis 40 000 km³ für die Hg-Vorkommen am

Monte Amiata und 600 bis 1 300 km³ für die Sb-Lagerstätten der Tafone-Gruppe. Dabei handelt es sich noch um Minimalwerte, wie man sie nur bei der Annahme a) einer vollständigen Extraktion und b) einer Konzentration der Extrakte auf die Lagerstätten ansetzen dürfte. Eher richtig wäre ein Mehrfaches dieser Volumina.

Anhand der strukturellen Gegebenheiten im Arbeitsgebiet ist eine Abschätzung der Größe möglich, die für unter den Lagerstätten liegende Plutone realistischerweise anzunehmen wären: Die junge Hebung des Gebietes um den Monte Amiata (s. Tafeln V. u. IX.) hat einen Raum von 200 - 350 km³ geschaffen. Für das Tafone-Gebiet könnten es 50 - 100 km³ sein.

Die Extrusiva des Monte Amiata haben als Rest-magma eines großen Herdes einen Kegel mit einem Volumen von etwa 35 km³ gebildet. Selbst Magmen mit einem um eine Größenordnung über den Normalwert ihrer Erstarrungsprodukte erhöhten Hg- bzw. Sb-Gehalt hätten die Lagerstätteninhalte nicht liefern können. Solange keine Anzeichen für außergewöhnlich hohe Hg- und Sb-Gehalte in den posttektonischen Magmatiten vorliegen, besteht kein Anlaß, diese Möglichkeit zu bevorzugen. Einzig die Anatexis von z.B. von 150 km³ Grauwacken rückt in die Nähe einer Erklärungsmöglichkeit.

Als weiteren möglichen Erzbringer kann man Sedimentgesteine im tieferen Untergrund betrachten. MOISEYEV 1971 erörtert ein solches Modell mit Magmenkammern, die Sedimentpakete aufheizen und Hg mobilisieren. Vorstellbar wäre auch eine hydrothermale Mobilisation von Sb.

In diesem Zusammenhang sind die Ergebnisse von JOVANOVIĆ & REED 1968 interessant, die unter Beobachtung geologischer Thermometer die Hg-Gehalte von Gesteinen verschiedener Grade der pro- und retrograden Metamorphose untersucht haben. Demnach verliert jedes Gestein bei 450 °C den größten Teil seines ursprünglichen Quecksilbergehaltes. In retrograd metamorphen Pen-dants war diesen Autoren zufolge ebenfalls kein Hg-Gehalt von der Höhe der entsprechenden unmetamorphen Ausgangsmaterialien festzustellen.

Zu der von BERGMANN 1968 aus den Apuaner Alpen beschriebenen Gesteinsserie oberkarbonischen bis permischen Alters - der Trägerin der Hg-Vererzungen von Ripa und Levigliani - gibt es Parallelen im Arbeitsgebiet. So stuft BERGMANN die Gesteine des Autochthon-Aufbruches von Iano ein. Auch die von COCOZZA, GASPERI et al. 1974 und von COCOZZA, LAZZAROTTO & VAI 1974 beschriebenen Gesteine in verschiedenen Teilen des Arbeitsgebietes kann man - abgesehen von der nicht erfolgten metamorphen Überprägung - von Alter und

Fazies her als Gegenstücke zur Gesteinsfolge der Apuaner Alpen ansehen:

Parameter	Apuaner Alpen	Südtoskana
Gesteinstypen	Serizit-Quarz-Phyllite Serizit-Quarzite Graphitschiefer bituminöse Ser.-Quarzite	tonige Siltite + Sandsteine tonige Sandsteine kohlig-tonige Siltite + Tonschiefer kohlige Tonschiefer
Mächtigkeit	100 bis mehrere hundert m	100 bis mehrere hundert m
Hg-/Sb-Gehalte	siehe Tabellen 13. u. 14	

Man kann also mit der weiten Verbreitung einer Gesteinsserie im Untergrund rechnen, von der einige Glieder generell höhere Hg- und Sb-Gehalte erwarten lassen, und die tatsächlich im Falle der Apuaner Alpen Hg-Lagerstätten birgt. Diese Erzvorkommen sind nach den Erkenntnissen BERGMANN's dem Typ der an marine Sedimente und an damit vergesellschaftete Tuffe und Extrusiva gebundenen Hg-Lagerstätten zuzuordnen, die von MAUCHER & HÖLL 1968 charakterisiert worden sind.¹⁾ Die Präverrucano-Serie verdient Beachtung als möglicher Erzlieferant, also als syn- oder epigenetisch entstandenes Vorkonzentrat, und sollte daher systematisch geochemisch untersucht werden. Die einzigen eigenen Ansätze hierzu sind ganz bescheiden.²⁾ Bis zu Vorlage weiterer Daten bleibt dieser Lösungsversuch spekulativ. Die Lagerstätteninhalte wären aus solchen Sedimentserien (rein rechnerisch) gewinnbar (vgl. Tabellen 13. u. 14.), wenn man von ähnlichen geometrischen Voraussetzungen wie bei der Diskussion der magmatischen Provenienz ausgeht.

Da im Arbeitsgebiet noch keinerlei Gesteine höheren Alters als Unterkarbon angetroffen (oder erbohrt) worden sind, kann man keinerlei Betrachtungen darüber anstellen, ob im tieferen Untergrund altpaläozoische Schichten liegen könnten, deren Gegenstücke nach den Erkenntnissen von MAUCHER & HÖLL 1968 an vielen Stellen im Mittelmeerraum (z.B. Sardinien) Träger syngenetischer Hg-, Sb- und W-Lagerstätten sind.

¹⁾ BERGMANN 1968 ordnet die schichtgebundenen Hg-Lagerstätten der Apuaner Alpen einem zeitlichen Nebenmaximum zu, während die Mehrzahl vergleichbarer Lagerstätten altpaläozoische Alter aufweist, die MAUCHER & HÖLL 1968 als sehr regelmäßig erkannt haben.

²⁾ Querschnittsprobe aus verschiedenen, nach makroskopischem Befund unvererzten Karbonschichten von Iano : 3,5 ppm Hg; Alluvionen aus Präverrucano-Ausstrichgebieten : E-Hang der Monti dell' Uccellina : 0,9-4,5 ppm Hg; N-Hang des Monte Bellino-Massivs : 0,20 - 0,45 ppm Hg.

1	2	3	4	5	6
Hg- Gehalte (ppm)	aus 1km ² Hg - Inhalt in t :	200 km ²	350 km ²	m 	Durchschnittliche Hg - Gehalte verschiedener Gesteinstypen in ppm
0,01	2,6 x 10 ¹	5,2 x 10 ³	9,1 x 10 ³	38 000	} Grano- diorit + } Sandstein + Granit } Kalkstein + Dolomit
0,1	2,6 x 10 ²	5,2 x 10 ⁴	9,1 x 10 ⁴	3 800	
0,2	5,2 x 10 ²	1,0 x 10 ⁵	1,8 x 10 ⁵	1 900	} Kiesel-schiefer }
0,3	7,8 x 10 ²	1,6 x 10 ⁵	2,8 x 10 ⁵	1 300	
0,5	1,3 x 10 ³	2,6 x 10 ⁵	4,6 x 10 ⁵	760	} Anthrazit Evaporit- } Mittelwert Gesteine } aller
1,0	2,6 x 10 ³	5,2 x 10 ⁵	9,2 x 10 ⁵	380	
2,0	5,2 x 10 ³	1,0 x 10 ⁶	1,8 x 10 ⁶	190	} Tonsteine } Sedimentite Grauwacken Graphite
3,0	7,8 x 10 ³	1,6 x 10 ⁶	2,8 x 10 ⁶	130	
4,0	1,0 x 10 ⁴	2,0 x 10 ⁶	3,5 x 10 ⁶	95	
6,0	1,6 x 10 ⁴	3,2 x 10 ⁶	5,6 x 10 ⁶	65	
10	2,6 x 10 ⁴	5,2 x 10 ⁶	9,1 x 10 ⁶	38	} Mansfelder "Kupferschiefer" Bitumengesteine
20	5,2 x 10 ⁴	1,0 x 10 ⁷	1,8 x 10 ⁷	19	
50	1,3 x 10 ⁵	2,6 x 10 ⁷	4,6 x 10 ⁷	7,6	
100	2,6 x 10 ⁵	5,2 x 10 ⁷	9,1 x 10 ⁷	3,8	
200	5,2 x 10 ⁵	1,0 x 10 ⁸	1,8 x 10 ⁸	1,9	
500	1,3 x 10 ⁶	2,6 x 10 ⁸	4,6 x 10 ⁸	0,8	
1000	2,6 x 10 ⁶	5,2 x 10 ⁸	9,1 x 10 ⁸	0,4	

(Quellen für die Spalte
6 : KLEINEVOSS 1971 u.
MAROWSKY & WEDEPOHL
1971)

Hg - Distrikt
Monte Amiata

Tabelle 13.

Tabelle zur Abschätzung der Mindestgröße von Gesteinskörpern, aus denen der Hg-Inhalt der Lagerstättengruppe um den Monte Amiata extrahiert worden sein könnte. Zur weiteren Erläuterung siehe Tabelle 14. und lies jeweils Hg statt Sb, sowie Monte Amiata statt Tafone - Graben. Die Flächen- ausdehnung des Monte Amiata - Distriktes beträgt 350 km². Die abbaubaren Hg - Reserven werden auf 350 000 t geschätzt (MOISEYEV 1971). -

The calculations of this tabulation help to examine the plausibility of the concept that the Hg-deposits of the Monte Amiata district may have been formed by extraction and mobilization of part of the primary Hg - contents of a slab of source rock of given dimensions. The deposits of this district are spread over an area of 350 km² and are believed to contain a total reserve of 350 000 t Hg. - Le cifre elencate nella sovrastante tabella dimostrano, che i giacimenti di Hg del distretto Amiatino con le riserve totali di 350 000 t (Hg) possono essere formate per la mobilitazione di una parte del Hg contenuto in una placca di roccia "madre" con certe dimensioni (area di 350 km²) e tenori di Hg.

1	2	3	4	5	6
Sb- Gehalte (ppm)	aus 1 km ²	50 km ²	100 km ²	m	Durchschnittliche Sb- Gehalte verschiedener Gesteinstypen in ppm
	sind folgende Sb-Inhalte extrahierbar: (in t)				
0,1	$2,6 \times 10^2$	$1,3 \times 10^4$	$2,6 \times 10^4$	1 300	Granite - Ultrabasite + + -bas. Vulkanite + Gneise - Andesite
0,2	$5,2 \times 10^2$	$2,6 \times 10^4$	$5,2 \times 10^4$	650	
0,3	$7,8 \times 10^2$	$3,9 \times 10^4$	$7,8 \times 10^4$	430	
0,6	$1,6 \times 10^3$	$7,8 \times 10^4$	$1,6 \times 10^5$	215	Kalkstein Basalte ⊕ ⊕ Granodiorite Quarz-Serizit-Schiefer + Quarzit
1	$2,6 \times 10^3$	$1,3 \times 10^5$	$2,6 \times 10^5$	130	
2	$5,2 \times 10^3$	$2,6 \times 10^5$	$5,2 \times 10^5$	65	
3	$7,8 \times 10^3$	$3,9 \times 10^5$	$7,8 \times 10^5$	43	Tonschiefer Graphit- schiefer
4	$1,0 \times 10^4$	$5,2 \times 10^5$	$1,0 \times 10^6$	33	
7	$1,8 \times 10^4$	$9,1 \times 10^5$	$1,8 \times 10^6$	19	
12	$3,1 \times 10^4$	$1,6 \times 10^6$	$3,2 \times 10^6$	10	Kohle
300	$7,8 \times 10^5$	$3,9 \times 10^7$	$7,8 \times 10^7$	0,4	

Tabelle 14.

Wertetafel zur Abschätzung der Mindestgröße von Gesteinskörpern, aus denen der Sb-Gehalte der Lagerstättengruppe des Tafone - Grabens extrahiert worden sein könnte. Spalte 1 : Sb-Gehalte potentieller "Muttergesteine" bei einer Lagerstättenbildung durch Mobilisation; Spalten 2 - 4 : verschiedene Ausdehnungen einer Gesteinsplatte, die als Muttergestein fungiert (50 - 100 km² als Fläche des Tafone - Distriktes); Spalte 5 : verschiedene Mächtigkeiten einer solchen Gesteinsplatte. Die Produkte aus Sb-Gehalt, Flächeninhalt und Mächtigkeit ergeben die jeweils in den Spalten 2 - 4 aufgeführten Sb-Mengen, die bei quantitativer Extraktion aus den Muttergesteinen frei werden könnten. Auch bei nur unvollständiger Extraktion und Neu-Konzentration erscheint das Modell einer Entstehung der oben erwähnten Lagerstätten durch Mobilisation als ernsthaft in Betracht zu ziehen. Man betrachte hierzu die Tonnage - Zahlen rechts und unterhalb der gestrichelten Linien. Der Sb-Inhalt des Tafone-Distriktes wird von den AUTORI VARI 1971 auf 33 000 t geschätzt. - For explanation see the text underneath table 13. and read Sb instead of Hg and reserve of 33 000 t Sb instead of 350 000 t Hg. - Per la spiegazione veda la tab. 13. e legga Sb invece di Hg e 33 000 t di Sb invece di 350 000 t di Hg.

5. Schlußfolgerungen und Ausblicke

Das Hauptergebnis der vorliegenden Arbeit ist eine Modellvorstellung von den Bildungsprozessen und von der räumlichen Anordnung der epigenetischen Hg- und Sb-Lagerstätten in der Südtoskana.

Sie trägt damit zur noch nicht abgeschlossenen Diskussion über die Entstehung der weltweit verbreiteten, nicht-schicht- oder -zeitgebundenen, epithermalen Zinnober- und epi- bis telethermalen Antimonitlagerstätten bei. Dieser Beitrag erweitert das bisherige Spektrum der Argumentationsgrundlagen : Beobachtungen an Erzvorkommen und mineralisierten Quellaustritten, physikalisch-chemische Überlegungen und Abschätzungen sowie experimentelle Lösungsansätze, um die Einbeziehung neuerer Daten und Erkenntnisse über weiträumig wirksame geohydrothermale Konvektionssysteme, die potentiellen Motoren der lagerstättenbildenden Vorgänge. Der **p r a k - t i s c h e** Wert des erarbeiteten Modells ist in seiner Eignung als Arbeitsgrundlage für die konzeptorientierte Exploration auf weitere wirtschaftliche Erzvorkommen dieser Art zu sehen, deren Auffindung in gewissen, noch nicht ausreichend gründlich untersuchten Abschnitten des Arbeitsgebietes erhofft werden kann.

Die regionale erdgeschichtliche Ereigniskette :

- Überschiebung eugeosynklinaler Flyschserien über ein miogeosynklinales Autochthon mit einer mächtigen Serie kompetenter Gesteine im Liegenden und inkompetenter Materialien im Hangenden,
- Bruchtektonik und gleichzeitige Intrusion von intermediären bis sauren Plutonen,
- Verteilung der Restwärmemengen über Konvektionssysteme mit Thermalwasserzirkulation

hat bedeutende geothermische Anomalien entstehen lassen, deren tektonische, hydrogeologische und geochemische Eigenschaften und Begleiterscheinungen (u.a. erhöhte geothermische Gradienten, Thermalquellen, Gasexhalationen, Sinterabsätze) zugleich als typische Kennzeichen für die geologischen Situationen der Zinnober- und Antimonitlagerstätten zu erkennen sind.

Diese Zusammenhänge, die eine ursächliche Verknüpfung vermuten lassen, halten der statistischen Nachprüfung stand. Die anfänglichen Arbeitshypothesen haben durch die Anwendung der multivariablen Faktorenanalyse Korrekturen und Erweiterungen erfahren. Über die Bestätigung einer Verbindung

zwischen der geothermalen Aktivität und der Lagerstättenbildung hinaus sind dadurch auch grundlegende Unterschiede zwischen den - auch räumlich weitgehend getrennten - Zinn- und Antimonitvorkommen deutlich und verstehbar geworden. Die Bindung eines jeden der beiden Lagerstättentypen an bestimmte Stadien der geothermischen Entwicklung führt zur klaren Umschreibung höffiger Gebiete.

Die strukturellen Eigenschaften, die Dimensionen und die physikochemischen Zustandsbedingungen der geothermischen Konvektionszellen sind neue Argumente aus der realen geologischen Welt, welche die Diskussion über die physikalisch-chemischen Bildungsumstände solcher Lagerstätten bereichern und den aufgrund experimenteller Arbeiten entwickelten Theorien als Prüfstein gegenüberzustellen sind.

Die Registrierung bzw. oft nur eine Abschätzung wichtiger chemischer und physikalischer Parameterwerte gestattet es, in den hydrothermalen Konvektionssystemen den Motor für die Bildung der epithermalen Hg- und epi- bis telethermalen Sb-Lagerstätten des Arbeitsgebietes zu sehen. Auch wenn noch nicht alle Parameter in der Natur mit der wünschenswerten Sicherheit angegeben werden können, so scheint doch die Modellvorstellung eines hydrothermalen Transportes von Hg, Sb und As durch Sulfidkomplexe in Na_2S -Lösungen vom Experiment (s. z.B. DICKSON 1966) auf die Untersuchungsobjekte dieser Arbeit übertragbar zu sein.

Die Erzmineral-/Gangart-Paragenesen, die Umwandlungserscheinungen in Nebengesteinen, die Bildungsteufen sowie die räumliche Ausdehnung und Anordnung der Lagerstätten lassen sich mit den Implikationen dieses Modells in Einklang bringen.

Auch der Transport von Hg in der Gasphase ist - angesichts aller relevanten Umstände und lokal ermittelter Daten - an einigen Orten als möglich anzusehen und könnte zur Erklärung der Lagerstätten-Anordnung beitragen

Diejenigen Variablen, deren Aussagekraft die statistische Prüfung bestätigt hat, und zu denen überall im Arbeitsgebiet Angaben möglich sind, gestatten eine Hochrechnung der Wahrscheinlichkeit, an bestimmten Stellen weitere Hg- und Sb-Lagerstätten zu finden. Die Rechenoperationen haben günstige Werte für Geländeausschnitte mit bekannten Erzvorkommen, aber auch für neue Teilgebiete ergeben, die einer näheren Untersuchung wert sind. Die in größerer Anzahl vorliegenden Hg-Gehaltsbestimmungen

an Bachsedimenten und Bodenproben gestatten in einer Reihe von Fällen eine erste Prüfung solcher Präferenzgebiete, da sowohl Hg- als auch Sb-Lagerstätten von Hg-Aureolen umgeben sind.

Die nächsten logischen Schritte der Exploration wären dann geologische, geochemische und geophysikalische Detailuntersuchungen zur besseren Definition und Beurteilung von Anomaliegebieten, bevor man Aufschlußbohrungen ansetzen könnte.

Auch die wissenschaftliche Fragestellung nach den Lagerstättenbildenden Prozessen verlangt nach wichtigen Ergänzungen: Vollständigere Daten über besonders wichtige physikochemische Einflußgrößen in den Hydrothermen, Gasen und Dämpfen, Bestimmungen der Hg-, Sb- und As-Gehalte dieser potentiellen Transportmedien sind Prüfsteine für die hier erörterten genetischen Hypothesen.

Geochemische Untersuchungen an potentiellen "Muttergesteinen" der Hg- und Sb-Vererzungen würden das Genesemodell ergänzen und möglicherweise darüber hinaus auch bei der Festlegung neuer Präferenzgebiete für die Exploration nützlich sein.

Eine systematische Datenaufnahme zu nachweislich relevanten Merkmalsgrößen könnte auch das Lagerstätten-Potential der ebenfalls geothermisch aktiven Nachbarregion Latium erkennen lassen. Bis auf die Extrusivgesteinsdecken, die dort die Oberfläche weitgehend einhüllen, ist das nördliche Latium der Südtoskana gut vergleichbar in regionalgeologischer Hinsicht.

Auch für andere Lagerstätten-Typen sollten die hier verwendeten statistischen Methoden verwendet werden, um deren Aussagemöglichkeiten noch besser einschätzen zu können. Das Ziel ist ein Instrumentarium multivariater Methoden für vielfältige Anwendungen auf der Ebene der Einzel-lagerstätte, des Lagerstätten-Distriktes oder der Erzprovinz.

6. S C H R I F T T U M

- ALBO, M.; CAMELI, G.M. & CATALDI, R. (1974) : Studio della conducibilità elettrica delle rocce nell' area di Larderello. - Ente Nazionale per l'Energia Elettrica, relazione di studio e ricerca n. 237, 57 S., 1 Tab., 9 Tafeln; Pisa. (unveröffentlicht - unpublished)
- ANONYMUS: Montepulciano Terme (Informationsschrift der örtl. Kurverwaltung)
- ARTINI, E. (1894) : Appunti di mineralogia Italiana : Antimonite delle Cetine. - Rendiconti Reale Accad. Lincei, 3 : 416; Rom.
- AUTORI VARI (1971) : La Toscana Meridionale : Fondamenti geologico-minerari per una prospettiva di valorizzazione delle risorse naturali.- Rendiconti Soc. Ital. Mineral. Petrol, vol. 27, fascicolo speciale: 571 S.; Pavia (Ed. Succ. Fusi).
- BAILEY, E.H. & EVERHARDT, D.L. (1964) : Geology and Quicksilver Deposits of the New Almaden District, Santa Clara County, California.- U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 360 : 1 - 206; Washington D.C..
- BALDI, P.; CAMELI, G.M.; LOCARDI, E.; MOUTON, J. & SCANDELLARI, F. (1975) : Geology and Geophysics of the Cesano Geothermal Field. - IInd U.N. Symposium on Development and Use of Geothermal Resources, 15 S., 8 Fig.; San Francisco.
- BALDI, P. & FERRARA, G.C. (1973) : Studio Idrogeochimico delle Regioni Volsina, Cimina e Sabatina.- Ente Nazionale per l'Energia Elettrica, relazione di studio e ricerca n. 181, 54 S., 19 Tab., 28 Fig., 1 Karte; Pisa. (unveröffentlicht - unpublished)
- BALDI, P.; FERRARA, G.C.; MASSELLI, L. & PIERETTI, G. (1973) : Hydrogeochemistry of the Region between Monte Amiata and Rome.- Geothermics, 2 (no. 3 - 4) : 124 - 141; Pisa.
- BARNES, H.L. & KULLERUD, G. (1961) : Equilibria in Sulfur-containing Aqueous Solutions, in the System Fe - S - O and their Correlation during Ore Deposition.- Econ. Geol., 56 : 648 - 688 ; New Haven.
- BARNES, H.L.; ROMBERGER, S. & STEMPROK, M. (1967) : Ore Solution Chemistry II: Solubility of HgS in Sulfide Solutions.- Econ. Geol., 62 : 957 - 982; New Haven.
- BECKER, G.F. (1888) : Geology of the Quicksilver Deposits of the Pacific Slope.- U.S. Geol. Surv. Monograph, 13, 486 S.; Washington D.C. .
- BENVEGNO, F.; BRONDI, A. & FERRETTI, O. (1974) : Criteri di campionamento nella prospezione mineralogica.-Rendiconti Soc. It. Min. Pet. vol. 30, 1 : 165 - 190.
- BERGMANN, H. (1969) : Geologische und Lagerstättenkundliche Untersuchungen in den südwestlichen Apuaner Alpen (Toscana / Italien).- Dissertation Univ. München; 78. S., 8 Abb., 8 Taf., 4 Kart.; München.

- BERNARDO, G. DI (1976) : Strukturgeologische Untersuchungen im Gebiet von Trequanda (Prov. Siena, Italien).
I. Bericht zur geologischen Kartierung des Gebietes nördlich Trequanda.
II. Tektonische Untersuchungen mit den Mitteln der terrestischen Photogrammetrie und Fernerkundung.
Diplom-Arbeit Univ. München 1976. (nicht veröffentlicht - unpublished)
- BODECHTEL, J. (1965) : Zur Genese der Eisenerze der Toskana und der Insel Elba.- N.Jb. Miner. Abh., 103 (2) : 147 - 162; Stuttgart.
- BODECHTEL, J. (1969) : Photogeologisch - tektonische Untersuchungen in der südlichen Toskana und in Umbrien.- Bayer. Akad. Wiss., math.-nat. Klasse, Abhandl. Neue Folge, 136 : 36 S., 2 Abb., 20 Kartenbeilagen; München.
- BODECHTEL, J. & NITHACK, J. (1974) : Geologisch - tektonische Auswertung von ERTS-1 und SKYLAB-Aufnahmen von Nord- und Mittelitalien.- Geoforum, 20 : 11 - 24, 16 Fig.; Oxford (Pergamon Press).
- BODECHTEL, J.; NITHACK, J. & HAYDN, R. (1974) : Geologic evaluation of Central Italy from ERTS-1 and SKYLAB data.- Symposium on European Earth Resources Satellite Experiments (Frascati, Italy, 28. Jan. - 1. Feb. 1974) : 10 S., 13 Fig. .
- BRANNOCK, W.W.; FIX, P.F.; GIANELLA, V.P. & WHITE, D.E. (1948) : Preliminary geochemical results at Steamboat Springs, Nevada.- Am. Geophys. Union Transact., 29 : 211 - 226; Washington D.C. .
- BROOKINS, D.G. (1972) : Stability of Stibnite, Metastibnite, and some Probable Dissolved Antimony Species at 298.15°K and 1 Atmosphere.- Econ. Geol., 67 : 369 - 372; New Haven.
- BURCKHARDT, C.E. (1946) : Il sondaggio del Belagaio (Grosseto) e il suo significato geologico.- Boll.Soc.Geol.It., 65 : 97 - 107; Rom.
- BURGASSI, R.; CALAMAI, A. & CATALDI, R. (1969) : Développements récents de la recherche géothermique dans la region du Monte Amiata. Le nouveau "champ" de Poggio Nibbio.- Bulletin Volcanol., 33 (1) : 1 - 27; Neapel.
- BURGASSI, R.; CATALDI, R.; MOUTON, J. & SCANDELLARI, F. (1965) : Prospezione delle anomalie geotermiche e sua applicazione alla Regione Amiatina.- L'Industria Mineraria, 16 (5) : 1 - 15.

- CALAMAI, A.; CATALDI, R.; SQUARCI, P. & TAFFI, L. (1970) :
Geology, Geophysics and Hydrogeology of the Monte Amiata
Geothermal Fields.- Geothermics, Special Issue No. 1 :
8 S., 8 Karten; Pisa.
- CALAMAI, A. & PIERETTI, G. (1973) : Prospezione geotermica nella regione
dei Monti Volsini.- Ente Nazionale per l'Energia Elettrica,
relazione di studio e ricerca n.148 : 15 S., 7 Fig., 2 Karten;
Pisa. (unveröffentlicht - unpublished)
- CATALDI, R. (1967) : Remarks on the Geothermal Research in the Region of
Monte Amiata (Tuscany - Italy).- Bulletin volcanol., 30 :
243 - 270; Neapel.
- CATALDI, R.; FERRARA, G.C.; STEFANI, G. & TONGIORGI, E. (1969) :
Contribution to the Knowledge of the Geothermal Field of Larderello
(Tuscany - Italy). Remarks on the Carboli area.- Bulletin vol-
canol., 33 (1) : 1 - 27; Neapel.
- CATALDI, R. & RENDINA, M. (1973) : Recent Discovery of a New Geothermal
Field in Italy : Alfina.- Geothermics, 2 (3 - 4) : 106 - 116;
Pisa.
- CATALDI, R.; ROSSI, A.; SQUARCI, P.; STEFANI, G. & TAFFI, L. (1970) :
Contribution to the Knowledge of the Larderello Region. Remarks
on the Travale Field.- Geothermics, Special Issue No. 2, U.N.
Symposium on the Development and the Use of Geothermal Resources,
Pisa (1970), vol. 2 (part 1) : 587 - 602; Pisa.
- CATALDI, R.; STEFANI, G. & TONGIORGI, M. (1963) : Geology of the Larderello
Region (Tuscany) : Contribution to the study of Geothermal Basins.-
Proceed. of the Spoleto Meeting on Nuclear Geology in Geothermal
Areas, p. 235 - 261; C.N.R. - Laboratorio di Geologia Nucleare -
Pisa.
- CHIA-JUNG-CHUNG (1962) : On Seleniferous Antimony-Mercury Deposits (Trans-
lation of) Geochemistry, (8) : 788 - 796; Washington D.C..
- CLAUSZ, G. & EBNER, H. (1977) : Grundlagen der Statistik für Psychologen,
Pädagogen und Soziologen.- 530 S., 19 Tab. i. Anh.; Verl. H.
Deutsch, Thun u. Frankf./M..
- COCOZZA, T. (1965) : Il Carbonifero nel Gruppo Monticiano - Roccastrada
(Toscana).- La Ricerca Scientifica, 35 (II-A) : 488 - 512; Rom.
- COCOZZA, T.; GASPERI, G.; GELMINI, G. & LAZAROTTO, A. (1974) :
Segnalazioni di nuovi affioramenti paleozoici (Permo-Carbonifero?)
a Bocchegiano e tra Capalbio e i Monti Romani (Toscana Meridionale
- Lazio Settentrionale) .- Boll.Soc.Geol.Ital., 93 (1): 47 - 60;
Rom.

- COCOZZA, T.; LAZZAROTTO, A. & VAI, G.B. (1974) : Flysch e molassa ercinici del Torrente Farma (Toscana).- Boll.Soc.Geol. Ital., 93 (1) : 115 - 128; Rom.
- COQUAND, H. (1848-1849) : Sur un filon antimonifère , les solfatares, les alunières et les lagoni de la Toscane, et sur l'accroissement de la température en profondeur.- Bull.Soc.Géol.France, 6 (2^e série): 91 - 160; Paris.
- D'ACHIARDI, G. (1901) : Cenni sui minerali della miniera di antimonio delle Cetine di Cotorniano.- Atti Soc.Tosc.Sc.Nat.Proc.Verb., 12 : 232 - 236; Pisa.
- DALL'AGLIO, M. (1966) : Distribuzione del mercurio nelle acque superficiali.- Atti Soc.Tosc.Sc. Nat., Mem.Serie A, 73 : 577 - 595; Pisa.
- DALL'AGLIO, M.; DA ROIT, R.; ORLANDI, C. & TONANI, F. (1966) : Prospezione geochemica del mercurio. Distribuzione del mercurio nelle alluvioni della Toscana.- L'Industria Mineraria, 17 : 391 - 398; Turin.
- DALL'AGLIO, M. & GRAGNANI, R. (1966) : Determinazione del mercurio nelle acque naturali.- Atti Soc.Tosc.Sc.Nat., Mem., Serie A, 73 : 553 - 576; Pisa.
- DE ANGELIS D'OSSAT, G. (1902) : Un nuovo giacimento cinabrifero presso Saturnia.- Rassegna Mineraria, 17 : 273 - 275; Turin.
- DE ANGELIS D'OSSAT, G. & MILLOSEVICH, F. (1901) : La miniera di antimonio a Montauto di Maremma ed i suoi dintorni.- Rassegna Mineraria, 15 : 193 - 196; Turin.
- DE CASTRO, C. (1914) : Le miniere di mercurio del Monte Amiata.- Mem.descr. Carta Geol. d'Italia, 16; Rom.
- DESSAU, G. (1952) : Geologia e depositi di antimonio e di altri metalli del Gruppo dei Monti Romani (Comune di Manciano, Maremma Toscana).- Boll.Soc.Geol.Ital., 70 (no. 11, 1951): 3 - 65; Rom.
- DESSAU, G. (1968) : Il berillio e l'arsenico nei travertini dell'Italia Centrale.- Atti Soc. Tosc.Sc.Nat., Mem., Serie A, 75 : 690 - 711; Pisa.
- DESSAU, G. (1952) : Antimony deposits of Tuscany.- Econ. Geol., 47 : 397 - 413; New Haven.
- DESSAU, G. (1974) : Die Lagerstätten Toskanas im Lichte der geologischen Entwicklung des Landes.- Archiv f. Lagerstättenforschung in den Ostalpen, Sonderband 2 (Festschrift O.M. FRIEDRICH) : 51 - 77; Leoben.

- DESSAU, G. & DE STEFANIS, A. (1969) : Studio geologico-minerario della zona mercurifera di Cerreto Piano (Scansano, Provincia di Grosseto).- Mem. Soc.Geol.Ital., 8 : 289 - 323 : 5 Fig., 3 Tafeln; Pisa.
- DESSAU, G.; DUCHI, G. & STEA, B. (1972) : Geologia e depositi minerari della zona Monti Romani - Monteti (Comuni di Manciano e Capalbio (Grosseto) ed Ischia di Castro (Viterbo)).- Mem. Soc.Geol.Ital., 11 (2) : 217 - 260; Pisa.
- DICKSON, F.W. (1964) : Solubility of HgS in Na₂S Solutions at 50 - 250° C and 1 - 1800 bars.- Econ.Geol., 59 : 625 - 635; New Haven.
- DICKSON, F.W. (1966) : Solubilities of Metallic Sulfides and Quartz in Hydrothermal Sulfide Solutions.- Bulletin volcanol., 29 : 605 - 628; Neapel.
- DICKSON, F.W. & RAAB, W.J. (1965) : Origin of Stibnite Associated with Borax at Kramer, California (abstract).- Geol.Soc.Amer.Program Ann. Meet., Kansas City, p. 44.
- DICKSON, F.W. & TUNELL, G. (1958) : Equilibria of Red HgS and Black HgS and Their Saturated Solutions in the Systems HgS - Na₂S - H₂O and HgS - Na₂S - Na₂O - H₂O from 25 - 75° C and 1 atm. Pressure.- Am.J.Sci., 256 : 654; New Haven, Conn. .
- DICKSON, F.W. & TUNELL, G. (1968) : Mercury and Antimony Deposits Associated with Active Hot Springs in the Western United States.- In: Ore eposits of the United States, 1933 - 1967 (RIDGE, J.D. ed.), Vol. II; Am.Inst.Min.Metall.Petrol.Eng., Inc.; New York (reprinted 1970).
- DIETERLE, M. (1977) : Geologisch - lagerstättenkundliche Untersuchungen in der Toskana und in Latium (Italien)- I.Bericht zur geologischen Kartierung am Monte Canino (Latium) - II.Quecksilber-Prospetion in der Toskana und in Latium - III. Test des LEMAIRE-Mercury-Detectors.- Diplomarbeit Universität München, 93 S., 55 Abb., 3 Anl., (unveröffentlicht - unpublished)
- DREYER, G.; EMMERMANN, K.H. & REE, CHR. (1971) : Uran-Quecksilber-Vererzungen in Eruptivgesteinen des pfälzischen Rotliegenden.- Neues Jahrb. Mineral., Abh. 11 (1) : 1 - 30; Stuttgart.
- DREYER, R. (1940) : The Geochemistry of Quicksilver Mineralization, Part I, II.- Econ.Geol., 35 : 17 - 48, 140 - 157, 905 - 909; New Haven.
- FACCA, G. (1969) : Geophysical Investigations in the Self-Sealing Geothermal Fields.- Bulletin volcanol., 33 : 119 - 121; Neapel.
- FACCA, G. & TOMANI, F. (1964) : Theory and Technology of a Geothermal Field.- Bulletin volcanol., 27 : 143 - 189; Neapel.

- FANCELLI, R. & NUTI, S. (1974) : Locating Interesting Geothermal Areas in the Tuscany Region (Italy) by Geochemical and Isotopic Methods.- *Geothermics* 3 (4) : 146 - 152; Pisa.
- FANCELLI, R. & NUTI, S. (1975) : Studio sulle acque termali e minerali della parte orientale della Provincia di Siena. - *Boll.Soc. Geol. Ital.*, 94 : 135 - 155; Rom.
- FERRARA, G.C.; FERRARA, G. & GONFIATINI, R. (1963) : Carbon Isotopic Composition of Carbon Dioxide and Methane from Steam Jets of Tuscany.- *Proceed. of the Spoleto meeting on Nuclear Geology in Geothermal Areas*, p. 277 - 284 (veröff. durch CNR, Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa); Pisa.
- FOURNIER, R.O. & ROWE, J.J. (1966) : The Deposition of Silica in Hot Springs.- *Bulletin volcanol.*, 29 : 585 - 587; Neapel.
- FOURNIER, R.O. & TRUESDELL, A.H. (1973) : An Empirical Na-K-Ca Geothermometer for Natural Waters.- *Geochim.Cosmochim. Acta*, 37 : 1973; London.
- FRANCALANCI, G.P. (1959) : Contributo per la conoscenza delle manifestazioni idrotermali della Toscana.- *Atti Soc. Tosc.Sc.Nat., Memorie*, 65 (Serie A (2)): 372 - 432, Supplemento 1958; Pisa.
- GARRELS, R.M. (1944) : Solubility of Metal Sulphides in Dilute Vein Forming Solutions.- *Econ.Geol.*, 39 (7) : 472 - 483; New Haven.
- GMELINS HANDBUCH DER CHEMIE (1950).- 8. Aufl.; Verlag Chemie, Weinheim.
- HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data (WEAST, R.C. ed.).- Cleveland 1974, 55. Aufl. .
- HERRMANN, F. (1947) : Die Antimonerzvorkommen Mittel- und Südosteuropas, ihre Lagerstättenkundliche Stellung und wirtschaftliche Bedeutung.- *Verh.Geol.Bundesanstalt, Jahrg.* 1947 : 57 - 83; Wien.
- HIESSLEITNER, G. (1947) : Die geologischen Grundlagen des Antimonbergbaues in Österreich.- *Jahrb. Geol. Bundesanstalt*, 92 : 1 - 92; Wien.
- HÜLL, R. (1966) : Genese und Altersstellung von Vorkommen der Sb - W - Hg - Formation in der Türkei und auf Chios/Griechenland.- *Bayer. Akad. Wiss., Mat.-Nat.Kl., Abh., N.F.* 127, 118 S.; München.
- HOLLAND, H.D. (1972) : Granites, Solutions, and Base Metal Deposits.- *Econ.Geol.*, 67 (3) : 281 - 301; New Haven.
- JOVANOVIC, S. & REED, G.W. (1968) : Hg in Metamorphic Rocks.- *Geochim. Cosmochim.Acta*, 32 : 341 - 346; London.

- KLEINEVOSS, A. (1971) : Zur geochemischen Charakteristik des Quecksilbers unter besonderer Berücksichtigung der Hg-Verteilung in den Erzlagerstätten des Rammelsberges und ihrer Umgebung.- Dissertation T.U. Clausthal, 192 S.; Claustal-Zellerfeld.
- KLOVAN, J.F. (1975) : R- and Q-mode Factor Analysis.- p. 21 - 60, in: McCAMMON, R. B. (ed.) : Concepts in Geostatistics.- 168 S.; Springer, Berlin-Heidelberg-NewYork.
- KRAUSKOPF, K.B. (1951) : Physical Chemistry of Quicksilver Transportation in Vein Fluids.- Econ.Geol. 46 : 498 - 523; New Haven.
- KRAUSKOPF, K.B. (1956) : Factors Controlling the Concentrations of thirteen Rare Metals in Sea-water.- Geochim. Cosmochim. Acta, 9 : 1 - 32 B; London.
- LAHUSEN, L. (1969) : Die schicht- und zeitgebundenen Antimonit-Scheelit - Vorkommen und Zinnobervererzungen der Kreuzeck- und Gold-eckgruppe in Kärnten und Osttirol/Österreich.- Dissertation Universität München, München.
- LANG, H.D.; RABIEN, A.; STRUVE, W. & IGEL, E. (1976) : Richtlinien für die Verfasser geowissenschaftlicher Veröffentlichungen.- Hannover, gedruckt in Kommission bei d. E. Schweizerbarth'schen Verlagsbuchhandlung (Nägele & Obermiller), Stuttgart.
- LEINE, L. (1968) : Rauhewackes in the Betic Cordilleras, Spain. Nomenclature, Description and Genesis of Weathered Carbonate Breccias of Tectonic Origin.- Dissertation Universität Amsterdam, 135 S.; Amsterdam.
- LONG, G. & CAMISSA, A. (1959) : Esame geochimico di acque termali Toscane.- Atti Soc.Tosc.Sc.Nat., 65 (Serie A (2)) : 433 - 461; Pisa.
- LOTTI, B. (1901) a : I giacimenti cinabrifera e antimoniferi della Toscana e la loro relazione con le rocce eruttive quaternarie.- Rassegna Mineraria, 7 (8 + 9) : 117 - 119, 136 - 138; Turin.
- LOTTI, B. (1901) b : Die Zinnobere und Antimon führenden Lagerstätten Toscanas und ihre Beziehungen zu den quartären Eruptivgesteinen.- Ztschr. prakt. Geologie, 9 : 41 - 46; Berlin.
- LOTTI, B. (1903) : Geologische Verhältnisse und Genesis der Zinnobere-lagerstätte von Cortevicchia am Monte Amiata.- Ztschr. prakt. Geologie, 11 : 423 - 427; Berlin.
- LOTTI, B. (1908) : Un giacimento cinabrifero nel Pliocene presso Pereta.- Rassegna Mineraria, 29 : 33 - 35; Turin.

- LOTTI, B. (1910) : Geologia della Toscana.- Mem. Descr. Carta Geol. d'Italia, 13 : 484 S., Geol.Cart. 1:500 000; Rom.
- LOTTI, B. & ERMISCH, K. (1914) : Das Zinnobervorkommen von Pereta in Toscana.- Ztschr. prakt. Geologie, 22 : 18 - 21; Berlin.
- MACKEVETT, E.M. JR. & BERG, H.C. (1963) : Geology of the Red Devil Quicksilver Mine, Alaska.- U.S. Geol. Surv. Bulletin, 1142 G; Washington D.C.
- MADDALENA, L. (1910) : Osservazioni geologiche e mineralogiche sulla miniera di antimonio di Casale di Pari.- Rassegna Mineraria, 32 (8 + 9) : 125 - 129, 146 - 147; Turin.
- MARCHESINI, E.; PISTOLESI, A. & BOLOGNINI, M. (1962) : Fracture Patterns of the Natural Steam Area of Larderello, Italy, from air-photographs.- Symposium Photo Interpretation Working Group 9; Delft.
- MARINELLI, G. (1969) : Some Geological Data on the Geothermal Areas of Tuscany.- Bull. volc., 33 : 319 - 333; Neapel.
- MAROWSKY, G. & WEDEPOHL, K.H. (1971) : General Trends in the Behaviour of Cd, Hg and Bi in some Major Rock Forming Processes.- Geochim. Cosmochim.Acta, 35 : 1255 - 1267; London.
- MAUCHER, A. (1965) : Die Antimon-Wolfram-Quecksilber-Formation und ihre Beziehung zu Magmatismus und Geotektonik.- Freiburger Forsch.-H., C 186 : 173 - 188; Leipzig.
- MAUCHER, A. (1976) : The Strata-Bound Cinnabar-Stibnite-Scheelite Deposits.- Vol.7, S. 477-503; in: WOLF, K.H. (ed.): Handbook of Strata-Bound and Stratiform Ore Deposits.- Elsevier, Amsterdam-Oxford-NewYork.
- MAUCHER, A. & HÜLL, R. (1968) : Die Bedeutung geochemisch-stratigraphischer Bezugshorizonte für die Altersstellung der Antimonitlagerstätte von Schlaining im Burgenland, Österreich. Mineralium Deposita, 3 : 272 - 285; Berlin.
- MOISEYEV, A.N. (1971) : A Non-magmatic Source for Mercury Ore Deposits ? .- Econ.Geol., 66 : 591 - 601; New Haven.
- MOUTON, J. (1969) : Contribution des méthodes des prospections géothermiques et géophysiques à l'étude des champs de Toscane - Italie.- Bulletin volcanol., 33 : 165 - 190, 5 Fig.; Neapel.
- MUNDRY, E. (1969) : Mathematische Verfahren in der Geologie - Einsatz von Rechenautomaten.- In: BENTZ, A. & MARTINI, H.J. (Hrsgg.) : Lehrbuch der angewandten Geologie, 2. Bd., 2.Teil : Geowissenschaftliche Methoden II,; Enke-Verlag, Stuttgart.
- MURRAY, M.W. (1971) : Engineered Report Writing.- 121 S., 2.Aufl.; The Petroleum Publishing Company, Oklahoma.

- NITHACK, J. (1972) : Vorläufiger Bericht über die Auswertung von ERTS-1 - Aufnahmen von Italien im Rahmen des DFG - Schwerpunktprogramms "Geodynamik des Mediterranen Raumes".- 13 S., 9 Anlagen, (unveröffentlichter Bericht an die Deutsche Forschungsgemeinschaft zum Az. Bo 304).
- NOVARESE, V. (1895) : Die Quecksilbergruben des Monte Amiata-Gebietes in Toscana.- Ztschr. prakt. Geologie, 3 : 60 - 64; Berlin.
- ONISHI, H. (1972) : Antimony. Abundances in Rock Forming Minerals.- In: Handbook of Geochemistry (WEDEPOHL, K.H., exec.ed.), II-3, II-4; Springer, Berlin-Heidelberg-NewYork.
- PANICHI, C.; CELATI, R.; NOTO, P.; SQUARCI, P.; TAFFI, L. & TONGIORGI, E. (1974) : Oxygen and Hydrogen Isotope Studies of the Larderello (Italy) Geothermal System.- p. 3 - 28, In: Isotope Techniques in Groundwater Hydrology, vol.II; ed. by the Intern.Atomic Energy Agency, Vienna; Wien, 1974.
- POLEGEG, S. (1971) : Untersuchung und Bewertung von Quecksilbervorkommen in Kärnten.- Archiv f. Lagerstättenforschung in den Ostalpen, 12 : 69 - 118; Leoben.
- PRINCIPATO, P. (1950) : Note sul giacimento antimonifero di Macchia Casella (Poggio Fuoco).- L'Industria Mineraria, 1 : 315 - 318; Turin.
- PRINCIPATO, P. (1953) : Sul giacimento antimonifero del Tafone (Comune di Manciano, Grosseto).- L'Industria Mineraria, 4 : 271 - 277; Turin.
- REYNA, J.G. (1956) : Los Yacimientos de Antimonio de México.- In: Riqueza Minera y Yacimientos Minerales de México, Tercera Edicion, XX. Intern.Geol.Congr., México 1956, p. 203 - 214; Mexico City.
- RHEINHEIMER, G. (1971) : Mikrobiologie der Gewässer.- 184 S., 72 Abb., 3 Tab.; Gustav Fischer Verlag, Stuttgart.
- RICHTER, M. (1963) : Der Bauplan des Appennins.- N. Jb. Geol. Paläontol. (Jahrg. 1963) : 509 - 519, 1 Abb., Stuttgart.
- ROSS, C.P. (1942) : Some Concepts on the Geology of Quicksilver Deposits in the United States.- Econ.Geol., 37 : 439 - 465; New Haven.
- ROSENLECHER, R. (1894) : Die Quecksilbergruben Toscanas.- Ztschr. prakt. Geologie, 2 : 344 - 353; Berlin.
- SAUPÉ, F. (1967) : Note préliminaire concernant la genèse du gisement de mercure d'Almaden.- Mineralium Deposita, 2 : 26 - 33; Berlin.

- SAINSBURY, C.L. & MACKEVETT, E.M. JR. (1965) : Quicksilver Deposits of Southwestern Alaska.-
U.S. Geol.Survey Bulletin, 1187 : 1 - 86; Washington D.C..
- SCHECHTL, H.-P. (1976) : Untersuchung der rezenten Erzbildung und der Erzgefüge der Antimonitlagerstätte Tafone bei Vulci / Toscana.-
Dipl.-Arb.Univ.München : 164 S., 74 Abb., 26 Diagramme, 4 Karten. (unveröffentlicht - unpublished)
- SCHNEIDER, H. (1965) : Petrographie des Lateravulkans und die Magmentwicklung der Monti Volsini (Prov. Grosseto, Viterbo und Orvieto, Italien).-
Dissertation, 122 S., 5 Taf.;Zürich.
- SCHÖNENBERG, R. (1971) : Einführung in die Geologie Europas.-
300 S.; Rombach Verlag, Freiburg.
- SCHRÜCKE, H. (1972) : Über die Bildung von Quecksilberlagerstätten aus magmatischen Gasen.- Der Aufschluß, 23 (5) : 139 - 143; Stuttgart.
- SCHRÜCKE, H. (1973) : Grundlagen der magmatogenen Lagerstättenbildung.-
287 S., 170 Abb., 27 Tab.; F.Enke Verl., Stuttgart.
- SIGNORINI, E. (1947) a : Un carattere strutturale frequente nell'Italia Centrale.-
Boll.Soc.Geol.Ital., 65 (1946) : 17 - 21; Rom.
- SIGNORINI, E. (1947) b : Movimenti postpliocenici toscani.-
Boll.Soc.Geol.Ital., 65 (1946) : 40 - 44; Rom.
- SILLEN, L. & MARTELL, A. (1964) : Stability Constants of Metal Ion Complexes.-
Chem.Soc.London Special Publication, 17, 754 S.; London.
- SILLITOE, R.H. (1972) : A Plate Tectonic Model for the Origin of the Porphyry Copper Deposits.-
Econ.Geol, 67 (2) : 184 - 197; New Haven.
- SMOLKA, A. (1974) : I: Strukturgeologische Untersuchungen im Gebiet südl. Trequanda (Prov. Siena).
II: Methodik von Luftbilduntersuchungen in der Toskana unter besonderer Berücksichtigung der Anwendung von Infra-rot-aufnahmen.-
Dipl.-Arb.Univ.München : 63 S., 28 Abb., 5 Anlagen.
(unveröffentlicht - unpublished).
- SPIREK, V. (1897) : Das Zinnobervorkommen am Monte Amiata.-
Ztschr.prakt.Geologie, 5 : 369 - 374; Berlin.
- STIFF, A.H. (1951) : The Interpretation of Chemical Water Analysis by Means of Patterns.- Petroleum Transact.
(AIME), 192 : 376 - 379.

- STUTZER, O. (1907) : Das Antimonitvorkommen von Martigné in der Bretagne.-
Ztschr.Prakt.Geologie, 15 : 219 - 221; Berlin.
- TATSUOKA, M.M. (1971) : Multivariate Analysis - Techniques for Educational
and Psychological Research.-
310 S.; J. Wiley & Sons, New York.
- THOMPSON, G.A. (1954) : Transportation and Deposition of Quicksilver Ores
in the Terlingua District, Texas.-
Econ.Geol., 49 : 175 - 197; New Haven.
- TISCHENDORF, G.; PALCHEN, W. & UNGETHOM, H. (1973) : Zum System der
Faktoren und Indikatoren bei der Prognose und Suche von
Quecksilberlagerstätten.-
Zeitschr.Angew.Geologie, 19 (8) : 385 - 397; Berlin.
- TUNELL, G. (1964) : Chemical Processes in the Formation of Mercury Ores
and Ores of Mercury and Antimony.-
Geochim.Cosmochim.Acta, 28 : 1019 - 1037; London.
- ÜBERLA, . (1971) : Faktorenanalyse.- 399 S., 110 Abb., 2. Aufl.;
Springer Verlag, Berlin,Heidelberg,New York.
- VIGHI, L. (1958) : Sulla serie triassica Cavernoso - Verrucano presso
Capalbio (Orbetello - Toscana) e sulla brecciatura
tettonica delle serie evaporitiche "rocce madri" del
Cavernoso.- Boll.Soc.Geol.Ital., 77 (1) : 221 - 235; Rom.
- WEBER, E. (1974) : Einführung in die Faktorenanalyse.-
192 S., 22 Abb., VEB G. Fischer Verlag, Jena.
- WEISSBERG, B.G. (1969) : Gold- Silver Ore-Grade Precipitates New Zealand
Thermal Waters.-
Econ.Geol., 64 : 95 - 108; New Haven.
- WEYL, P.K. (1958) : The Solution Kinetics of Calcite.-
J.Geol, 66 : 163 - 176; Chicago.
- WHITE, D.E. (1955) : Thermal Springs and Epithermal Ore Deposits.-
Econ.Geol, 50th Anniversary Vol.: 99 - 154; New Haven.
- WHITE, D.E. (1967) : Mercury and Base Metal Deposits with Associated Thermal
and Mineral Waters.- S. 575 - 631;
In: BARNES, H.L. (ed.): Geochemistry of Hydrothermal Ore
Deposits.- Holt, Rinehart & Winston, New York.
- YATES, R.G. & THOMPSON, G.A. (1959) : Geology and Quicksilver Deposits the
Terlingua District, Texas.-
U.S. Geol.Surv.Prof.Paper, 312; Washington D.C..
- ZACCAGNINI, C. (1953) : L'antimonio.-
L'Industria Mineraria, 4 : 1 - 17; Turin.
- ZUCCHETTI, S. (1956) : Il giacimento antimonifero di San Martino sul
Fiora (Grosseto).-
L'Industria Mineraria, 7 : 539 - 544; Turin.

Verzeichnis der wichtigsten verwendeten geologischen Karten :

- Carta delle Cave, Miniere, Acque Minerali e Termominerali e delle Località di Interesse Mineralogico della Toscana Meridionale 1 : 200 000 (In : AUTORI VARI 1971, s.o.).
- Carta Geologica della Toscana Meridionale 1 : 200 000 von GIANNINI, E. ; LAZZAROTTO, A. & SIGNORINI, R. (In : AUTORI VARI 1971, s.o.).
- Carta Geologica - Mineraria della Zona Monti Romani - Monteti (Comuni di Manciano, Capalbio, Ischia di Castro 1 : 25 000 von DESSAU, G. & STEA, B. (In : DESSAU et al. 1972, s.o.).
- Geological Map (Geologische Karte des Monte Amiata - Gebietes 1 : 50 000, einschließlich die Ortschaften Montenero - Stribugliano - Semproniano - Acquapendente - Cetona - Sarteano, von CATALDI, R. ; SQUARCI, P. & TAFFI, L. (In : CALAMAI et al 1970 , s.o.)
- Studio Geologico - Minerario della Zona Mercurifera di Cerreto Piano (Scansano, Prov. di Grosseto) 1 : 25 000 (In : DESSAU & DE STEFANIS, 1969 , s.o.).
- Carta Geologica d'Italia 1 : 100 000, neueste Auflagen der Blätter :
- 112 - Volterra, 113 - Castelfiorentino, 114 - Arezzo, 119 - Massa Marittima, 120 - Siena, 121 - Montepulciano, 127 - Piombino - 128 - Grosseto, 129 - Santa Fiora, 135 - Orbetello, 136 Toscana, 137 - Viterbo.
- Carta Geologica d'Italia 1 : 1 000 000 (2 Blätter).

A n h a n g

A.1. Ergänzungen zur regionalgeologischen Beschreibung des Arbeitsgebietes

A.1.1. Ergänzungen zur Stratigraphie

Die trotz kursorischer Darstellungsweise angestrebte Vollständigkeit im Überblick dient nicht etwa rein enzyklopädischen Zwecken, sondern soll einen Eindruck der Vielfalt von Gesteinseinheiten vermitteln, welche man bei der Betrachtung nicht nur der b e k a n n t e n, sondern auch der p o t e n t i e l l e n Lagerstättensituationen berücksichtigen muß.

Die folgenden kurzen Charakterisierungen der einzelnen stratigraphischen Einheiten sind jeweils unter Berücksichtigung der faziell unterschiedlichen Serien des Autochthons ("Serie Toscana") und des Allochthons ("Serie Ligure" und "complesso delle argille e calcari", auch "subligurische Einheit" genannt) angeordnet. Die Schichtenfolge reicht vom Unterkarbon bis in die Gegenwart und ist etwa ab dem Nor frei von ganz großen Lücken, jedoch durch die verschiedenen tektonischen Ereignisse (s. 1.3.) vielerorts gestört. Eine Übersicht bietet die Tafel I..

A.1.1.1. Paläozoikum

Gesteine höheren Alters als Unterkarbon sind im Arbeitsgebiet weder aufgeschlossen, noch je erbohrt worden. Daher bleiben Rückschlüsse auf die möglichen Verhältnisse im tieferen Untergrund anhand der paläozoischen Schichten in den unteren Apuaner Alpen rein spekulativ.

A.1.1.1.1. Karbon (und Permokarbon)

Schichten karbonischen Alters sind aufgeschlossen im Aufbruch von Iano (s. Taf. VI.; datiert u.a. von COCOZZA, GASPERI et al. 1974), im Gewölbe von Monticiano und Roccastrada (Lokation: s. Pb-Vorkommen auf Blatt 120, Tafel VI.; beschrieben durch COCOZZA et al. 1974). Im Gebiet nördlich Roccastrada findet man das Unterkarbon in zwei Fazies (Visè; Krinoidenkalke und -schiefer), darüber eine Kulmfolge und dann gröberklastische Gesteine permokarbonen Alters. Bohrungen dort (Bohrung "Belagaio" ¹⁾, BURCKHARDT 1946), sowie in Iano haben klastische Oberkarbonserien, jedoch

1) s. Lokationsverzeichnis

ohne Kohle, erschlossen. Auch in den Gebieten um Boccheggiano, sowie um den Tafone-Graben hat man (COCOZZA, GASPERI et al. 1974) eine bituminöse, tonig-siltitisch-feinsandige marine Oberkarbonserie angetroffen. Diese Karbon- (?)gesteine verdienen eine Beachtung wegen der anderwärts beobachteten höheren Hg-Gehalte dunkler paläozoischer Schiefer ¹⁾. Tatsächlich wurde an einer Querschnittsprobe aus Iano schon vom Autor ein beachtlicher Hg-Gehalt gemessen (s. Abschnitt 2.7.4.). Anlaß hierfür war die Erwähnung von Zinnermineralisationen im Versuchsstollen von Iano (CARTA GEOLOGICA D'ITALIA, 1:100 000, Bl. 112, Volterra).

A.1.1.2. Mesozoikum

A.1.1.2.1. Verrucano

Die unter dem Namen "Verrucano" zusammengefaßten klastischen Gesteine sind nur indirekt durch lithologischen Vergleich altersmäßig eingestuft worden: ? Ob. Perm - Karn ? (DESSAU et al. 1972). Es handelt sich um eine klastische Serie aus einem zunächst kontinentalen, später landnah-flachmarinen Sedimentationsraum mit sehr wechselhaften Ablagerungsbedingungen, daher schwankenden Mächtigkeiten von 0 bis 1000 m und verschiedener prozentualer Beteiligung der einzelnen Korngrößengruppen. Die Serie beginnt mit Quarzkonglomeraten und Arkosesandsteinen, wird nach oben zu immer feinkörniger. Die eintönigen, graugrünen oder violettroten serizitischen Schiefer im höheren Teil werden nur gelegentlich von sandigen Gesteinen unterbrochen. Nur an wenigen Punkten keilt das Verrucano aus und gibt einen Blick auf die liegenden Sedimente frei.

A.1.1.2.2. Trias im Hangenden des Verrucano

A.1.1.2.2.1. Vorwiegend karbonatisch - sulfatische Trias

Die Trias im Hangenden des Verrucano zerfällt in zwei Teile, deren oberer als einziger datierbar ist, die "Schichten der (rhaet-)avicula contorta". Der zwischen diesen und dem Verrucano liegende karbonatisch-sulfatische Anteil (im folgenden immer als "Calcare Cavernoso" bezeichnet) läßt sich folgendermaßen grob gliedern: Den Übergang von der terrigen beeinflussten Verrucano-Sedimentation zur flachmarinen karbonatisch-evaporitischen

¹⁾ s.z.B. MAUCHER 1976

Calcare Cavernoso - Fazies kennzeichnet an einigen Orten (z.B. Tocchi ¹⁾ und Iesa ¹⁾ im Merse-Tal) eine Verzahnung und Wechsellagerung beider Fazies. Zuunterst findet man nur einige große Ca-Sulfat-Linsen im Verrucano und weiter oben eine bankweise Wechsellagerung der beiden Faziesbereiche und nach oben zuerst eine rasch wachsende Beteiligung der karbonatischen und sulfatischen Gesteine, dann deren ausschließliches Vorherrschen, wobei unten die Anhydrite dominieren und nach oben zu mehr und mehr den kavernen Dolomiten und Kalken Platz machen. Diese Abfolge ist nur an wenigen Stellen so ungestört zu beobachten, während meistens starke Relativbewegungen innerhalb dieser Serie die Abfolge und die Mächtigkeiten radikal verändert haben (s. 1.3.1.).

Die schon erwähnten Avicula-Schichten bilden eine bis zu 150 m mächtige, wechselhafte Folge von bituminösen Kalken, Mergeln und Tonsteinen. Aus den letztgenannten Gesteinen entstanden im Falle der Lagerstätte von Bagni San Filippo ¹⁾ durch hydrothermale Zersetzung "schwarze Tone" ("argille nere"), die als StauhORIZONT die aufsteigenden Erzlösungen zur Ausfällung ihrer Erzgehalte gezwungen haben.

A.1.1.2.2.2. Fehlen triassischer Alter in der Ligurischen Serie

In den allochthonen Komplexen der ligurischen und der subligurischen Decken sind keinerlei Gesteine triassischen oder höheren Alters bekannt geworden; die allochthonen Abfolgen beginnen an den Deckensohlen mit Gesteinen aus frühestens dem Malm, über eine eventuell vor dem Deckenschub existente Trias ist nichts bekannt.

A.1.1.2.3. Jura

A.1.1.2.3.1. Jura der Toskana-Serie

Die Abfolge des Jura im Autochthon enthält (so zu beobachten z.B. am Monte Rotondo, E Selvena, Bl. 129 Santa Fiora, oder am Monte Canino, Bl. 136 Tuscânia, s. Fig. 6., (b) u. Taf. X., (7))

- a) Die "Massenkalke" (calcare massiccio), 200 - 300 m mächtig, von verschiedenen Kristallgrößen (mikro-makrospartisch), ohne Bankung außer am Fuß und am Top. Diese Kalke sind als diagenetisch stark verändertes Biostrom-Sediment heute fossilileer und altersmäßig nur indirekt bestimmbar als zwischen Hettangien und Domerien liegend (u. bis m. Lias);

1) s. Lokationsverzeichnis

- b) die darüber liegenden, gut gebankten (10 - 30 cm starke Bänke) meist feinkörnigen (mikrospartitischen) hellgrauen Kieselknollenkalke von wechselnden Mächtigkeiten und Altern (wegen der Verzahnung mit anderen Jura-Fazies), und zwar Sinemurien - Toarcien oder Aalenien;
- c) die roten, ebenfalls feinkörnigen Kalke vom Typ des "Calcare Ammonitico Rosso" sind mit den vorgenannten Fazies verzahnt, wobei allmählich farbliche und textuelle Übergänge zu beobachten sind;
- d) die darüber folgenden, meist grünlich- oder rötlichgrauen Mergel und mergeligen Kalke der Einheit "Marne a Posidonomya" (ungestörte Mächtigkeit um 100 m) stammen aus dem Dogger.
- e) Die Kieselschiefer, von fleisch- bis rostroter, manchmal auch grau-grüner Farbe, bilden 5 - 6 cm mächtige Bänkchen, mit dünnen tonigen Zwischenlagen, die nach oben hin an Mächtigkeit gewinnen. Die Gesamtmächtigkeit beträgt wenige Zehner m; Alter: Malm.
- f) Majolica-Kalke: dünne Bänke von mikritischen bis pseudomikritischen Kalken weißlich-gelblicher Farbe, mit tonigen Zwischenlagen, Gesamtmächtigkeit 0 - 20 m; Alter: Tithon.

A.1.1.2.3.2. Jura der Ligurischen Serie

Die aus einer eugeosynklinalen Entwicklung stammende Gesteinsserie der ligurischen Deck weist schon in den untersten Gliedern erhebliche Unterschiede zur (miogeosynklinalen) Toskana-Serie auf: Sie beginnt mit einer Abfolge von Serpentiniten und Gabbros, die von Basaltgängen durchschlagen und gelegentlich von Basalt und Pillow-Laven überlagert werden. Die Altersstellung wird auch durch die darin eingeschalteten Kieselschiefer nicht sicherer, nur die darüber liegenden Calpionellenkalke erlauben eine Einstufung des basischen Komplexes knapp unterhalb der Jura-/Kreide-Grenze.

Abgesehen von den eupelagischen tithonischen Kalken in beiden Serien läßt sich auch im weiteren Ablauf der Sedimentation eine Entwicklung in zwei unterschiedlichen Faziesräumen feststellen.

A.1.1.2.4. Kreide

A.1.1.2.4.1. Kreide der Toskana-Serie

Der geringmächtige Majolica (Tithon- Barrême) folgt die "Scaglia Rossa Toscana", in dieser Arbeit von nun an wegen der lebhaften Farbwechsel (grün, grau, schwarz, rot) mit dem ebenfalls üblichen Namen "Scisti Policromi" bezeichnet, eine Serie dünnblättrig verwitternder Mergel und Tonsteine, mergeliger Kalke, siltiger Tonsteine, Kieselklake und Kieselschiefer. Nach oben zu schalten sich immer häufiger mächtige Bänke von bioruditischen Kalken ein, welche die Auffüllung des miogeosynklinalen Beckens anzeigen und so den Übergang zu den flachmeeresischen Fazies der Nummulitenkalke einleiten.

Die Nummulitenkalkserie ist in drei Abschnitte einzuteilen: eine liegende und eine hangende Kalk- und Mergelfazies ("Scottonummulitico" und "Sopranummulitico") und ein dazwischenliegendes, rein kalkiges, ungebänktes Paket, die sog. "bancone"-Fazies.

Die Mikrofauna gestattet eine genauere zeitliche Einordnung: etwa von der Apt/Alb- bis zur Eozän/Oligozän-Grenze. Die Mächtigkeit beträgt 300 - 400 m.

A.1.1.2.4.2. Kreide der Ligurischen Serie (I)

Im eugeosynklinalen ligurischen Trog folgte auf die eupelagische Calpionellenkalk-Fazies eine weiterhin landferne Sedimentationsentwicklung, deren Ergebnis die mächtige Serie der "Galestri e Palombini" ist, eine Wechsellagerung aus Tonsteinen (überwiegender Anteil, jeweils mehrere m), siltigen Tonsteinen, Mergeln, feinkörnigen Kalken und gelegentlichen tonigen Sandsteinen, welche letztere nach oben zu einen wachsenden Anteil stellen. Die Mergel und Kalke bilden 0,5 - 2 m mächtige Bänke. Die Mikrofossilien ergeben Alterswerte von der untersten Kreide bis zur höchsten Unterkreide.

A.1.1.2.4.3. Kreide der Ligurischen Serie (II) (Gruppe der Kreideflysch-Komplexe)

Die Zunahme der Sandsteine im höheren Teil der Unterkreide-Gesteine deutet eine erhöhte morphologische Belebung des Beckens an, die bald darauf zur Bildung der geosynklinalen Flyschserien ("Gruppo dei Flysch Cretacei" und "Gruppo dei Flysch Eocenici") führt. Man beobachtet außer-

dem Anzeichen für eine Gliederung des gesamten Geosynklinalraumes in mehrere längliche Becken: Das Auftreten von Flyschserien mit unterschiedlichen Anteilen der kalkigen, mergeligen, sandigen turbiditischen und tonigen Komponenten; die gegenseitige Vertretung von mehr randlich abgelagerten, gröberklastischen und feineren, distal sedimentierten Gesteinen; z.B. tonige Flyschserie von Santa Fiora und Pietrafortesandsteine im M.Amiata-Gebiet; und vielerorts Olisthostrome.

A.1.1.2.5. Tertiärsedimentation vor der Orogenese

Die Ablagerungsräume sowohl der ligurischen als auch der toskanischen Serie müssen - betrachtet man die daraus stammenden Gesteine - morphologisch sehr unruhig gewesen sein.

A.1.1.2.5.1. Tertiäre Gesteine der Toskana-Serie

Schon gegen Ende der Kreide schalteten sich den einer tieferen Fazies entstammenden Scisti Policromi Linsen aus flachmeerischen Fossiltrümmerkalken ein. Im Paläozän übernahm diese Flachwasserfazies die Oberherrschaft im miogeosynklinalen Ablagerungsraum als "Nummulitenkalkserie", in drei speziellen Ausbildungsweisen. Die sog. "Scotto-" und "Sopranummulitico"-Fazies bilden mit biosparitischen Kalken, Kalkmergeln und Mergeln in dm-mächtigen Bänken das Liegende und das Hangende der "Bancone"-Fazies, einem mehrere Zehner m mächtigen Paket aus reinen Biodetritus-Kalken, deren benthonische Foraminiferen-Faunen Alterswerte aus dem Paläozän und dem u. Eozän ergeben.

Eine schärfer ausgeprägte morphologische Differenzierung weisen die Gesteine des Oligozäns und des untersten Miozäns auf: Den küstennah gebildeten, fein- und grobklastischen "Calafuria-Sandsteinen" stehen die turbiditischen Grauwackensandsteine vom Type "Macigno" gegenüber. Diese verzahnen sich teils noch mit den Nummulitenkalken, teils findet man die Macignosandsteine in erosionsdiskordantem Kontakt mit allen möglichen Gliedern der damals schon nicht mehr unverändert liegenden Toskana-Serie. Rutschmassen mit "Geisterfaunen" der Kreide zeigen in den Sandsteinen beider Fazies das Vorrücken der Deckenstirnen an. Mikrofossilien aus den Mergel einschaltungen der Sandsteinfolgen ergeben ein Alter von Oligozän bis u. Miozän.

A.1.1.2.5.2. Der "subligurische" Komplex der "argille e Calcari"

Auf altersmäßig verschiedenen Gliedern der Toskana-Serie liegt ohne er-

kennbaren Erosionskontakt, besonders im westlichen Teil des Arbeitsgebietes, eine Folge von Schiefertönen, Kalken, Mergeln und Sandsteinen, der sog. "Complesso delle Argille e Calcari". Mikropaläontologische Altersbestimmungen lassen eine Einordnung in den Zeitraum zwischen dem unteren Eozän und der Eozän/Oligozän-Grenze zu. Wegen des Alters, höher als das der an einigen Stellen darunter liegenden Macigno-Sandsteine, und der Lagerungsweise im tektonischen Verbande gesteht eine Reihe von Autoren (so die AUTORI VARI 1971) dieser Einheit den Rang einer "subligurischen Decke" aus einem Sedimentationsraum zwischen den Becken der toskanischen und der ligurischen Serie zu. (s. auch Tafel III)

A.1.1.2.5.3. Die Gruppe der Eozänflysch-Serien

Die anhaltende eugeosynklinale Entwicklung des ligurischen Ablagerungsraumes dokumentiert sich auch im Alttertiär durch Flyschserien, die Gliederung der Geosynklinale in einzelne Becken und durch die unterschiedliche Gesteinsausbildung. So steht z.B. einer vorwiegend aus Grauwackensandsteinen und Ophiolitbrekzien-Olisthostromen bestehenden "Formazione di Lanciaia" im W eine mehr tonig-mergelig-kalkige Folge im E gegenüber, in der "Formazione di Montemorello" im Chianti. Die bisher möglich gewordenen Altersangaben weisen auf den Zeitraum o. Paläozän bis m. Eozän.

A.1.1.2.5.4. "Argille scagliose"

Obwohl in der Literatur dieser Begriff manchmal für alle mögliche tonigen Flyschgesteine verwendet worden ist, sollte man damit im Sinne der Mehrheit einschlägiger Autoren die charakteristischen, vorwiegend tonigen Rutschmassen an den Deckenstirnen kennzeichnen. An solchen Körpern sind direkte stratigraphische Einordnungen kaum je möglich gewesen, so daß "Argille scagliose" nicht für eine stratigraphische Einheit steht.

A.1.1.2.5.5. Miozäne Gesteine des ligurischen Allochthons

Nach der Verfüllung der Flyschbecken mit Turbiditen, Olisthostromen und den Gleitmassen der sog. "Argille Scagliose" gelangten auf der Ligurischen Serie vor ihrer Verschiebung noch geringmächtige klastische und kalkige Gesteinsabfolgen flacher Meeresfazies zur Ablagerung, z.B. die "Formazione delle Arenarie di Manciano".

A.1.1.2.6. Das "Neoautochthon"

Unter den Begriff "Neoautochthon" fallen alle nach den Deckengleitungen abgelagerten Schichtkomplexe des obersten Miozäns und des Pliozäns. Sie wurden in den meistens in Form großer Bruchgräben angelegten Senken abgelagert (s.a. Tafeln III. und IV.), teils in lakustrischer oder deltaischer, teils in brackischer bis flachmeerischer Fazies.

A.1.1.2.6.1. Miozäne Gesteine des Neoautochthons

Die Ablagerungsräume der miozänen Gesteine umgeben die großen Hochstrukturen des Autochthons, also die Antiklinen der älteren Falten- oder Horste der nunmehr aktiven, jüngeren Bruchtektonik (s.a. Tafeln III., IV.). Auf diese Weise blieben die Becken voneinander getrennt, so daß man z.B. beiderseits des heute noch bedeutenden Höhenrückens zwischen Chiana- und Arbia-Senke ganz verschiedene Faziesbereiche antrifft (östlich eine rein lakustrische Entwicklung, westlich eine marine Transgression nach einer anfänglichen kontinentalen Sedimentation).

In den lakustrischen Folgen stehen die am Rande und an der Basis der Becken liegenden Konglomerate den beckeninneren Fazies mit tonigen, tonig-sandigen, mergeligen Gesteinen und Braunkohlen gegenüber. Neue Fächer von Basalkonglomeraten, Tonsteine und Kalke mit marinen Fossilien sowie evaporitische Abfolgen belegen marine Ingressionen im Gefolge der anhaltend aktiven Bruchtektonik und der damit verbundenen ständigen Vertiefung der Senken.

A.1.1.2.6.2. Pliozäne Sedimente des Neoautochthons

Eine Belebung der bruchtektonischen Vorgänge an der Wende Mio-/Pliozän führte zu einer weiteren marinen Ingression über die Ränder der westlichen marinen Miozänbecken hinaus, erweiterte und verband dieselben und erreichte so auch die weiter östlich gelegenen Sedimentationsräume. Fazieswechsel und Winkeldiskordanzen zwischen den miozänen und den pliozänen Schichten (s. auch "Note Illustrative" z. Blatt 119, Fig. 12) sind die Zeugen dieser unruhigen Periode.

Die Sedimente des Pliozäns kann man in vier Gruppen unterteilen:

- 1) eine basale und randliche Konglomerat-/Grobsand-/Feinsand-Abfolge in Gebieten der unterpliozänen Ingressionen;
- 2) eine mächtige Folge von blaugrauen Tonen, feinsandigen Tonen, Mergeln als beckenwärtige Fazies oder im Hangenden von 1);
- 3) ein sandig-konglomeratisches Paket als Zeuge der Regression gegen Ende des Pliozäns, als einige Becken zusammen mit ihrer Umgebung um mehrere hundert m herausgehoben wurden;
- 4) eine kontinentale Folge von Süßwasserkalken und -sandn mit Braunkohlen im E (z.B. die Braunkohlenlagerstätten bei San Giovanni Val d'Arno ¹⁾).

Die in allen Gruppen erwähnten Sande sind nur unvollständig zementiert, und zwar auch das in lebhaft wechselndem Ausmaße, vielleicht aufgrund der unterschiedlichen Gehalte an aragonitischen Schalentrümmern im Ausgangsediment. Diese Beobachtungen haben auch im Zusammenhang mit der Erzverteilung der Hg-Lagerstätten von Cerreto Piano eine Bedeutung (s.A.2.).

A.1.1.2.6.3. Quartäre Ablagerungen

Die Regressions-Sedimente im oberen Pliozän sind der Ausdruck einer weite Teile der Südtoskana erfassenden Hebung zu jener Zeit (s.a. Tafel V.). Die Hebungen erreichen Beträge bis zu 900 m und gliedern durch ihr sehr unterschiedliches Ausmaß das ganze Gebiet in Abtragungs- und Ablagerungsräume von länglicher Gestalt, häufig NW- oder NNW-gerichtet. Je nach dem erreichten Niveau oder der Entfernung zum nach W zurückgewichenen Meer findet man kontinentale Fazies (Beispiele: Seesande aus dem Becken der Villefranche-Zeit im Arno-Tal NW Arezzo oder die Schotterebene von Grosseto) oder lagunäre bzw. brackische Bildungen (Beispiel: die tonigen oder sandigen Sedimente der Maremmen bei Follonica, s. Tafel IV.), sowie litorale Sedimente (Beispiel: altquartäre Dünsande und Küstenkonglomerate bei Capalbio Scalo E des Monte Argentario). ²⁾

Die beträchtlichen Heraushebungen der nachorogenen, senkrechten Ausgleichsbewegungen haben weithin ein sehr lebhaftes Relief erzeugt, in dessen tiefen Tälern oft mehrere der in diesem Kapitel genannten stratigraphischen und tektonischen Einheiten angeschnitten werden und zum Gesteinsbestand der Alluvionen beitragen. Nach meiner Ansicht tragen diese Tatbestände

1) s. Lokationsverzeichnis

2) Diese geograph. Bezeichnung findet man auf der Tafel IV.

zum Erfolg der Prospektionsarbeiten mittels der Hg-Bestimmung in Alluvionen bei. (Die Methoden und Ergebnisse dieser Arbeitsweise werden in den Abschnitten 2.7.1.-2.7.4. dargestellt)

A.1.1.2.6.4. Die Travertinablagerungen

Die Absätze heißer Quellen mit Ca-Sulfat-/Hydrogenkarbonat-Wässern bilden Platten von mehreren Zehner m Mächtigkeit, die einige km² bedecken können. (s. auch Tafel VIII.) Auf einigen geologischen Karten werden die Travertinvorkommen in "alte" und "junge" unterteilt, wobei die "jungen" noch eine sichtbare Verbindung zu den erzeugenden Quellen haben, die "alten" hingegen keine Wasseraustritte aufweisen. Nirgendwo sind Travertine als von Störungen zerteilt kartiert worden. Sie dürften somit alle ein quartäres Alter haben.

Die heutige exponierte Lage von einigen Travertinplatten läßt die enorme Erosionsarbeit während des Quartärs erkennen. Diese Folgerung trägt zur Bestätigung der Schlußfolgerung aus dem vorangegangenen Abschnitt bei, besonders angesichts des geringen Alters der Hg- und Sb-Lagerstätten.

A.1.2. Ergänzungen zur Tektonik

Die wiederholte Abfolge von Falten- (Einengungs-) und Bruch- (Dehnungs-) vorgängen läßt zwei Phasen-Paare erkennen, bei denen jeweils das erste Glied die Vorzugsrichtungen für das zweite geschaffen hat.

SMOLKA 1975 hat einen Großfaltenkomplex untersucht und dabei zwei diskrete Systeme von Kluft- und Störungsflächen aus photogeologischen und aus Geländemessungen erarbeitet. Er ordnet sie zwei Phasen der Einengungstektonik zu: einer ersten Verbiegung relativ flach liegender Schichten (Be-
tonung vor allem der ac- und sodann weniger der bc-, (hk0)-, (h0l)- (Ok1)-
Flächen) und danach einer zunehmenden Auffaltung, sichtbar aufgrund der Verstärkung der bc-, (h0l)- und ab-Flächen und aufgrund der ganz untergeordneten Bedeutung der ac- und (hk0)-Flächen. Darin zeigt sich die Tendenz zur Verschuppung der vergenten Falten. SMOLKA sieht keine Möglichkeit zur genaueren Datierung dieser beiden Phasen. M.E. könnte man aber darin die beiden erwähnten hauptsächlichlichen Einengungsphasen dokumentiert sehen (1.: Aquitan/Burdigal, 2.: Torton). In der zweiten Phase müßte es dann zur Verschuppungstendenz beim Überfahren der ligurischen Decke gekommen sein. Das stimmt auch mit Schlußfolgerungen von CATALDI et al. 1963

überein. Demnach sind nämlich beim Übergleiten der ligurischen Decke auch im dabei überfahrenen Autochthon bzw. Parautochthon des Larderello-Gebietes noch einmal einengende Kräfte am Werke gewesen.

Bei der großräumigen Auswertung von Satellitenbildern erkennt man vor allem die Bruchvorgänge, den anderen Aspekt der oben genannten Phasen-Paare. Ein wesentliches Hilfsmittel zum Verständnis des ganzen komplizierten Bruchgeschehens bietet die Arbeit von BODECHTEL & NITHACK 1974. Aus dieser Auswertung von Satelliten- und Luftbildern ergibt sich folgendes Schema, welches auch die älteren, feldgeologisch ermittelten Ergebnisse bestätigt und zusammenfaßt:

Aus der Beobachtung und der Auszählung (Fig. 10 und 9 bei BODECHTEL & NITHACK) haben diese Autoren Bruchsysteme verschiedener Relativ-Alter entschlüsselt (s. Fig. 3.). Das älteste umfaßt NE-SW-verlaufende Rechtsseitenverschiebungen und andere Horizontalbrüche von 10° bzw. 80° Streichrichtung, also die ac- und die (hk0)-Scherklüfte einer Faltung. In deren Verlauf traten die horizontalen Versatzbeträge an Scherklüften in asymmetrischem Ausmaß auf. Die erwähnten Autoren sprechen daher zur Veranschaulichung von einer gleichzeitigen *Schollenrotation* im Uhrzeigersinne (daher auch das Überwiegen der (hk0) mit ca. 10° gegenüber den hk0-Flächen der 80° -Richtung). Zu diesem System gehören auch bc- und (h01)-Flächen mit ca. 160° -Streichen und überwiegend vertikalem Bewegungssinn.

Nun gibt es noch einen zweiten Beanspruchungsplan, abzuleiten aus dem ersten entweder durch eine Richtungsänderung der einengenden Kraft um 20° im Uhrzeigersinne oder durch eine Schollenrotation mit dem gleichen Sinn und Betrag bei Aufrechterhaltung der einwirkenden Kraft aus derselben (SW-) Richtung.

Zu diesem zweiten Plan gehören ac-Flächen mit Vertikalbrüchen und Linksseitenverschiebungen und 45 - 50° -Streichen, (hk0)- bzw. (hk0)-Flächen mit 5 - 10° - und mit 80 - 85° -Streichen und bc- und (h0k)-Flächen (135 - 140°), an denen Vertikalbewegungen stattgefunden haben, z.B. der Grabenbruch von Tafone.

Das heißt: während der Faltungsphasen angelegte Flächen (ac; (h0k) bzw. deren Sonderfall bc) wurden bei der Dehnungstektonik für die Vertikalbrüche als Schwächezonen ausgenutzt, und daher fanden die intramontanen Molassebecken in diesen Richtungen (160 bzw. 140° und 70 bzw. 50°) ihre

Begrenzungen an Störungen. Ganz entsprechend verhält sich das Pendant: die jungen Hebungsgebiete, die auf der Tafel V. eingetragen sind. Ein Vergleich mit der Tafel VI. zeigt überdies, daß mit einer einzigen Ausnahme (nämlich dem Vulkan von Radicofani) auch alle intermediären und sauren Plutonite und Vulkanite sich an die Horststrukturen, also die Gebiete junger Hebungen, und dabei oft an die Schwächezonen der begrenzenden Störungen halten.

Bei einer Bindung von epigenetischen Lagerstätten an den Magmatismus, welcher sich als untrennbar von der Bruchtektonik im Großen zeigt, haben die tektonischen Verhältnisse eine große praktische Bedeutung bei der Auswahl lohnender Prospektionsgebiete.

A.1.3. Ergänzungen zum Problemkreis der geothermischen Anomalien

Die folgende Abschätzung soll die im Abschnitt 1.6.3. bereits angeführte Hypothese untermauern, daß geothermische Anomalien in unversiegelten Zirkulationsräumen durch Zutritt kalter Oberflächenwässer gestört und damit an der Erdoberfläche zum Verschwinden gebracht werden können.

Die Lebensdauer einer magmatischen Restwärmemenge hängt wesentlich von der Wirksamkeit des jeweiligen Transportmechanismus ab. So findet man beispielsweise an zwei Punkten in der Nähe des Plutons unter dem Lagerstättendistrikt von Boccheggiano (Blatt Nr. 120) ganz unterschiedliche Verhältnisse: unter einer isolierenden impermeablen Gesteinsdecke das Thermalfeld von Travale am mutmaßlichen Rande des Einflußbereiches magmatischer Restwärme, in dessen Zentrum dagegen unter weiten, verkarsteten Ausstrichgebieten das Calcare cavernoso k e i n e n anomalen Gradienten (s.auch Fig. 6., (d)).

Die Tafeln VI. und VIII. zeigen die Apophysen des plutonischen Körpers nahe Travale, im Mittelpunkt konzentrisch angeordneter Lagerstättengruppen und den Gang der Isogradienten - Linien, woraus diese Bemerkung zur unterschiedlichen Lebensdauer der Restwärmemenge deutlich werden soll. Deren gelegentliche Kurzlebigkeit erklärt nämlich die oben erwähnte mäßige Übereinstimmung a k t u e l l e r Gradientenwerte mit der Verteilung der Lagerstätten.

Ein Beispiel für eine schon erloschene geothermische Anomalie stellt das Gebiet von Monte Rotondo dar (s. Tafel VIII. u. Fig. 5., 6.).

Eine sich um mehrere hundert m über ihre Umgebung erhebende Hochstruktur der mosozoischen Kalke mit einer Flächenüberdeckung von 20 km² hat einen Kranz von etwa einem Dutzend Hg-Vorkommen, ohne daß man heute einen anomal hohen geothermischen Gradienten messen könnte (vgl. Tafel VIII. und X.). Im Gegenteil: In diesem Gebiet hat man besonders niedrige Werte um 0,25°C/10 m gefunden (CALAMAI & PIERETTI 1973). Von der Gesteinslagerungsweise sowie z.B. von Verkieselungen der Jurakalke her (auf der geol. Karte 1 : 100 000, Blatt 129, SE der Ortschaft Selvena eingetragen) wäre hier eine *p o s i t i v e* geothermische Anomalie zu erwarten. Wegen der Abtragung der Scisti policromi - Folge und der Flyschdecke aber sind die Bedingungen für ein eingeschlossenes Konvektionssystem nicht mehr erfüllt.

Stattdessen spielt der Monte Rotondo für das tiefe Grundwasserstockwerk aus autochthonen Trias- und Juragesteinen die Rolle des Absorptionsgebietes. Das soll anhand der folgenden Überschlagsrechnung deutlich werden: Aus den klimatologischen Daten bei den AUTORI VARI (1971, Fig. 1, S.9, Fig. 2, S. 11 u. Fig. 3, S. 12) liest man eine Niederschlagsmenge von 1 300 mm/Jahr ab, welche etwa zur Hälfte in den Monaten zwischen November und März fallen, also in der Zeit ohne Evapotranspiration durch Pflanzen. Der Zustand der Trockentäler in diesem Karstgebiet läßt nach eigenem Augenschein während der Regenperioden darauf schließen, daß kaum mit einem nennenswerten oberirdischen Abfluß zu rechnen ist.

CALAMAI et al. (1971, plate 6) geben einen tiefliegenden Karstwasserspiegel für das hier diskutierte Areal an. Wenn daher knapp die Hälfte der Niederschlagsmenge auf den 11 km² des Ausstrichgebietes der Jurakalke zu Karstgrundwasser wird, versickern $7,2 \times 10^9$ l Wasser mit Temperaturen um 6° C.

Eine Aufheizung dieser Wassermenge auf 100°C durch einen Erdwärmefluß würde $6,8 \times 10^{11}$ kcal verbrauchen, eine vollständige Verdampfung zusätzlich $3,9 \times 10^{12}$ kcal. Ein anomal erhöhter Wärme flu ß liefert dagegen über den normalen Wärme flu ß hinaus in einem Gebiet der Größe $2,7 \times 10^{10}$ kcal im Jahr, legt man einen Wert aus einer vergleichbaren geothermisch aktiven Struktur zugrunde. Schon eine Aufheizung der Sickerwässer um 4° C verbraucht mit $2,9 \times 10^{10}$ kcal/Jahr also die Leistung des erhöhten Wärme flusses.

FAZIT: Ein durch Erosion geöffnetes geohydrothermales Konvektions-system ist zum baldigen Untergang verurteilt, da sowohl die Verdampfung von heißem Grundwasser, als auch das Eindringen kalter Sickerwässer die Konvektion und den Wärmetransport durch heiße Wässer unterbinden.

Aus Fig. 6. (c) - (e) kann man ablesen, daß sich höhere geothermische Gradienten erst in einiger Entfernung von größeren Karstwasser-Absorptionsgebieten einstellen. Den Lagerstätten, die sich in einer strukturell vergleichbaren Situation wie der des Vorkommens von Selvena befinden, kann man bei Fehlen eines anomalen Gradienten einen solchen unter Benutzung der Fig. 6. rechnerisch simulierend, zuordnen. Es zeigt sich, daß dann alle Lagerstätten an Orten auftreten, wo ein anomaler Wärme-fluß zu beobachten ist oder jedenfalls ohne weiteres geherrscht haben kann, wobei diese letzte Annahme oft auch noch durch eindeutige Anzeichen einer früheren geothermischen Aktivität gestützt wird.

Wegen des hier untersuchten Zusammenhanges zwischen Lagerstätten und Wärmeanomalien wurden daher bei der Hochrechnung der Lagerstättenhöf-figkeit die Studien über geothermisch anomale Gebiete ausgewertet, die auch als Quellen der Tafel VIII. angegeben sind.

A.2. Ergänzungen zur Beschreibung der Hg- und Sb- Lagerstätten.

A.2.1. Zur Genese des Calcare Cavernoso

Der Calcare Cavernoso nimmt eine Schlüsselposition zum Verständnis der geothermischen Anomalien und der Bildungsweise der Sb- Lagerstätten ein: Ursache hierfür ist die hohe Permeabilität, die dieses Gestein an vielen Stellen, jedoch in ungleichförmiger Verteilung aufweist.

Auf die besondere Stellung des Calcare Cavernoso wurde schon im Zusammenhang mit der tiefen Grundwasserzirkulation und der geothermischen Aktivität hingewiesen. Deren mögliche Verbindung mit der Lagerstättenbildung ist schon gestreift worden und rechtfertigt im Vereine mit den im Calcare Cavernoso auftretenden Erzen eine Diskussion der Gesteinsgenese, zumal diese von den bisher im Arbeitsgebiet Südtoskana tätigen Geologen nach Ansicht des Verfassers noch nicht richtig erkannt worden ist (allenfalls teilweise richtig erfaßt durch VIGHI 1958).

Die folgenden Ausführungen stellen eine Übertragung der von LEINE 1968 niedergeschriebenen Erkenntnisse über die Entstehung der "Rauhwacken" in den Betischen Ketten (SE-Spanien) auf den Calcare Cavernoso dar. Diese beiden Gesteinskomplexe haben nicht nur gleiches Alter, sondern stammen beide aus demselben Entwicklungsabschnitt der Thetysgeosynklinale (s. Tab. 2.).

Zeit	Betische Kordillere	Mittelitalien	Sedimentations- bedingungen
O.Trias	Kalke / Dolostones (Rauhwacken) Gips	Kalke/Dolostones (Rauhwacken) Gips/Anhydrit	flachmarine Ingression ohne terrigen Anteile
U.Trias bis Perm (?)	Phyllite Quarzite	Phyllite Quarzite	terrigen beeinflusste marine Sedimente Transgression
Ob. Karbon	Graphit-Phyllite	"Präverrucano" graphitische Tonschiefer u. Siltite	kontinentale Molassesedimente marine Molassesedimente

Tabelle 15.

Stratigraphisch - sedimentologischer Vergleich der Betischen Ketten und des Appenninens in der Entwicklung des Überganges von der herzynischen Molasse zur Thetysgeosynklinale. In beiden Regionen entstand zur selben Zeit eine "Rauhwacken"-Formation (z.T.n.LEINE 1968).

Das ist eine weitere Rechtfertigung für den Vergleich, den schon die petrographischen Gemeinsamkeiten nahelegen.

Die Entstehung des Calcare Cavernoso:

In den Sedimenten eines hypersalinen, warmen Flachmeeres (Einschlaltungen von Anhydrit in die Dolomit-/Kalk-Folge des Calcare Cavernoso erlauben diesen Rückschluß) bildete sich frühdiagenetisch unter dem Einfluß der hohen Konzentration an Mg-Ionen aus dem ursprüngliche calcitischen Mikritschlamm (Korngrößen um 5 Mikron) ein tragendes, gleichwohl poröses Gerüst aus blockigen Dolomitkristallen (Korngrößen um 50 - 100 Mikron). Das Porenvolumen nahm um 10 - 18 % zu wegen des Volumenschwundes bei der Umwandlung von Calcit in Dolomit. Weitere Merkmale der Ausgangsgesteine waren: oft recht gute Bankung, Bitumengehalte, Wechsellagerung von Kar-

bonaten und Ca-Sulfaten. Diese Angaben treffen für den Calcare Cavernoso ebenso wie für die Rauhacken der Betischen Ketten zu.

Die weitere Entstehung der kavernenösen Kalke läßt sich am einfachsten dadurch darstellen, daß man die von LEINE diskutierten Vorgänge in einem Fließdiagramm (s. Fig. 3.) anordnet. Eine tektonische Beanspruchung erzeugt - je nach ihrem Ausmaß - entweder nur polygonale Trümmer, oder aber rotierte und dabei gerundete Fragmente, im weiteren Fortschritt dann eine monomikte tektonische Brekzie oder auch ein polymikte, wenn nämlich die tektonischen Zerreibungen auch die über- oder unterlagernden anderen Gesteinseinheiten erfaßt. Die Einknetung jüngerer Gesteine beobachtet man auch in der Toskana (ein Beispiel findet man auf Blatt 125, Orbetello, Kartiereinheit "br'", als "Brekzie des Cavernoso mit Fragmenten des Verrucano und der Palombini-Kalke der ligur. Decke"¹⁾). Die auf die Zertrümmerung bzw. den Mahlvorgang folgenden diagenetischen Ereignisse: die Verheilung von Klüften oder die calcitische Zementation der feinen Mylonit-Matrix erfassen nach und nach auch die Säume der größeren Fragmente, schreiten zu deren Innerem hin fort, begleitet von Dolomit-Sprossung und/oder einer Verdrängung des frühen zuckerkörnigen Dolomites durch Calcit.

Lösende Wässer treffen später also einerseits auf Partien des noch immer unvollständig zementierten primären Dolostones mit seinem blockigen und porösen Gefüge und andererseits auf sehr dicht geschlossene Partien aus intersertalen calcitischen Sekundärgefügen. Diese letzten lassen nur sehr wenig Wasser - und dieses nur langsam - eindringen, wobei rasch die Sättigungsgrenze des Wassers für Calcit erreicht wird. Ganz anders wirken - verfolgt man wie LEINE diese Überlegung von WEYL 1958 - die Wässer in den größeren und überdies kommunizierenden Poren der noch dem Ausgangszustand nahen Dolostone-Gefüge. Denn diese können mehr Lösungsmittel aufnehmen und dieses vor Erreichen der Sättigung tiefer eindringen lassen.

Diese Wirkungen überwiegen bei weitem den Einfluß der unterschiedlichen Löslichkeiten von Dolomit und Calcit und führen daher zur bevorzugten Zerstörung der Dolostone-Fragmente, oft unter weitergehender Erhaltung (eigene Beobachtung) feinsten Wände aus calcitischen Kluftverheilungen, welche dann den namengebenden Aufbau der "Zellenkalke" ausmachen.

1) eigene sinngemäße Übersetzung

Die Fig. 3. erklärt die verschiedenen Untertypen der kavernenösen Kalke, die auf die unterschiedlichen Fortschritte oder auf die Konkurrenz der diagenetischen Vorgänge zurückzuführen sind.

Die spätdiagenetische Zerstörung der Dolomitgefüge ist nicht auf die Erdoberfläche beschränkt, sondern man beobachtet sie in beträchtlichen Teufen. Beispiele: 1. Bohrkerne aus einer über 30 m tiefen Brunnenbohrung E Orbetello, Lokalität "Gli Scaloni" ¹⁾, in denen der Calcare Cavernoso cm-große polygonale Kavernen hat, 2. die meisten der produktiven Dampfbohrungen beziehen ihren Dampf aus dem Calcare Cavernoso.

FAZIT: Der Calcare Cavernoso bietet mit seinen häufig auftretenden primären und sekundären Porositäten sehr gute Bedingungen für die weiträumige Zirkulation von gasförmigen und wässrigen Medien in geohydrothermalen Konvektionssystemen.

Weiterhin werden durch die nähere Betrachtung des Calcare Cavernoso die unregelmäßig ausgebildeten Erzkonzentrationen und die nur lose Bindung der Reicherzkörper an Klüfte und Störungsspalten klar, denn in guter Übereinstimmung mit LEINE's Schilderungen sind der Zerbrechungsgrad, die Verteilung der großen Fragmente, die Zementation und daher auch die sekundäre Porosität stets unregelmäßig und wechselhaft ausgebildet. Die Vererzungen meiden daher auch die nach wie vor massiven und dichten Gips- bzw. Anhydritpartien, die man als große Einzeltrümmer der tektonischen Zerbrechung findet.

A.2.2. Weitere Beispiele für Hg- und Sb-Lagerstätten

A.2.2.1. Beispiele für die Hg-Lagerstätten-Gruppe

Mehrere Hg-Lagerstätten sind hier einander gegenüber gestellt, um sichtbar zu machen, welche ihnen gemeinsamen Prinzipien sich feststellen lassen, und wie trotz aller Unterschiede im einzelnen eine für die statistische Bearbeitung brauchbare Beschreibung möglich ist.

Die genauen Lokalitäten findet man weiterhin im Lokalitätenverzeichnis.

¹⁾ siehe Verzeichnis der Lokalitäten im Anhang

A.2.2.1.1. Miniera delle Solforate (Gemeinde Piancastagnaio)
(s. Tafel X., (3a) u. (b))

Mineralbestand: Zinnober, Pyrit, untergeordnet Antimonit, As-Sulfide;
Quarz, Calcit, Gips.

Vererzungstypen: Kluftfüllungen und - bestege in Sand- und Tonsteinen;
diffuse Imprägnationen unter Verdrängung von Calcit.

Nebengesteine:

- a) Im Liegenden die Pietrafortesandsteine mit Kluftfüllungen und Imprägnationen
- b) Im Hangenden Tonsteine (mit Imprägnationen und Kluftbestegen) und Mergelkalke (Verdrängungen und Kluftbestege) der allochthonen Flyschserie.

Barrieregesteine:

Die überwiegend tonigen Schichten der Flyschfolge im Hangenden der Pietrafortesandsteine stellen eine impermeable Decke dar, die nur im Bereich einer Störungsschar einen Teil des Erzes nach oben durchgelassen hat, so daß diese Lagerstätte aufgrund eines Tagesausbisses gefunden worden ist. Die mit den Sandsteinbänken im oberen Teil der Pietraforte-Linse immer häufiger wechselnden Tonsteinbänke bilden lokale Barrieren. Daher findet man zahlreiche Erzkonzentrationen auch schon unterhalb der eigentlichen Grenze Pietrafortesandstein/Flyschserie. Kluftvererzungen gehen am Kontakt mit solchen Barrieren in linsenförmige Imprägnationskörper über, so daß die Erzkörper eine Pilzform annehmen.

Strukturkontrolle im Großen:

In der Tafel X., (3b) erkennt man die aufgewölbte Oberkante des Calcare Cavernoso und die in der Flyschdecke eingeschlossene Linse aus Pietrafortesandstein. Einige der in der Nähe niedergebrachten Bohrungen ("Poggio Nibbio 2" und "4") haben geringmächtige Lagen aus Flyschtonsteinen zwischen Calcare Cavernoso und Pietrafortesandstein erkennen lassen (BURGASSI et al. 1969), die in der Nähe des abgebildeten Schnittes eingezeichnete Bohrung "Poggio Nibbio 6" gar einen direkten Kontakt zwischen diesen Sandsteinen und dem unterlagernden permeablen Komplex. Die Sand-

steinlinse setzt also mit ihren klüftigen und zersetzbaren Gesteinen den permeablen Zirkulationsraum nach oben fort. Die Abbildung (3a) in der Tafel X. ist eine Montage aus einer Lagerstättenskizze (AUTORI VARI 1971) und den Strukturkarten aus CALAMAI et al. (1970, pl. 4 u. 5).

Strukturkontrolle im Lagerstättenbereich:

Die Abbildung (3b) in der Tafel X. ist eine aus den Profilen der AUTORI VARI (1971, Figg. 30, 31) in schematischer Weise zusammengestellte Isohypsendarstellung der länglichen Kuppel, welche die Pietrafortesandstein-Linse im Kontakt mit den hangenden Tonsteinen bildet. Die Vererzungen im Sandstein findet man unter den höchsten Punkten der Kuppel, sowie von einer Störung begrenzt. Die Erze im hangenden Deckengestein liegen über der Kuppel, ebenso die bis zur Oberfläche durchschlagenden Zinnoberkonzentrationen. Die Kuppelstruktur hat also die Lage aller drei Erzkörpertypen beeinflußt.

Von Bedeutung für die Lagerstättenbildung müssen nach freundlichen mündlichen Auskünften der Herrn L. ARDIGO und A. SCLAVI (beide Soc. Mercurifera Monte Amiata, Abbadia S.S.) auch zwei sich im Bereich der Grube überkreuzende dichte Störungsscharen gewesen sein.

Begleiterscheinungen:

Die reichlich vorkommenden Gasaustritte (s. Tab. 4.) haben den Namen verursacht ("Solforate" = dt. "die Schwefel(quellen)"); hinzu kommt der anomale geothermische Gradient (2,0°C/10 m), dessentwegen mehrere Bohrungen (u.a. "Poggio Hibbio 2" und "4") niedergebracht worden sind (s.Tab.1.).

A.2.2.1.2. Miniera delle Bagnore (Gemeinde S. Fiora)

(s. Tafel X., (4))

Mineralbestand: Zinnober, Pyrit, untergeordnet As-Sulfide, Gips.

Vererzungstypen und Nebengesteine:

Kluftfüllungen und Imprägnationen im Pietrafortesandstein wie in der Lagerstätte von Solforate.

Barrieregesteine:

Nach unten und nach W (s. Abb. (4) auf der Tafel X.) begrenzen die Scisti policromi die vererzten Sandsteine, nach E und zum Hangenden hin sind es die Tonsteine der Flyschserie.

Strukturkontrolle im Großen:

Die Lagerstätte liegt über einer Hochstruktur des Calcare Cavernoso mit einem doppelten Dach aus den Scisti policromi und dem darüberliegenden tonigen Flyschkomplex. Das Dach ist an einer Stelle recht dünn, genau dort findet sich die Vererzung.

HYPOTHESE: Auch hier scheint es sich um eine Verzweigung eines stark entwickelten Geothermalsystems zu handeln, an der eine Lagerstättenbildung möglich war unter etwa denselben Randbedingungen wie bei Abbadia San Salvatore.

Strukturkontrolle im Lagerstättenbereich:

Nach den Angaben der AUTORI VARI 1971 folgen die Vererzungen einer Kluft- und Spaltenschar, welche parallel zu einer großen Abschiebung liegen (s. Tafel X., (4)).

Begleiterschreinungen:

Gas- (CO_2 - H_2S -Typ) und Wasseraustritte (Ca-HCO_3 -Typ); die auch technisch genutzte geothermische Anomalie.

A.2.2.1.3. Ex Miniera di Corte Vecchia (Gemeinde Semproniano)

Mineralbestand: Zinnober, Pyrit, untergeordnet Antimonit; Gips (die von LOTTI 1903 übernommene Aufzählung ist möglicherweise unvollständig).

Vererzungstypen:

Nicht genau beschrieben bei LOTTI 1903, dem einzigen, ansonsten zuverlässigen Informanten über diese seit mehr als 50 Jahren stillgelegte Lagerstätte.

Nebengesteine: Nach LOTTI 1903 sind vererzt (s. Tafel X., (7)):

- a) liegende und hangende Kalke und Mergelkalke der Nummulitenkalk-Serie
- b) die oberen Bänke der Bancone-Fazies der Nummulitenkalke dort, wo die hangenden Gesteine (s. a)) fehlen
- c) Pietrafortesandstein-Linsen der tektonischen Decke
- d) Reibungsbrekzien zwischen Autochthon (höchstes Glied hier: die Nummulitenkalkserie) und Allochthon (hier teils Pietraforte-, teils Tonsteine der Flyschserie).

e) tonreiche Lockermassen eines jungen Erdrutsches (noch erhaltene Eichenstämme dokumentierten das geringe Alter der Erze).

Barrieregesteine: Tonsteinpakete der Flyschserie

Strukturkontrolle im Großen:

Die Lagerstätte von Corte Vecchia befindet sich über dem Kamm einer 3 km breiten Aufwölbung des Calcare Cavernoso; diese Hochstruktur endet im E an den gestaffelten Verwerfungen, die den tektonischen Graben des Fioratales begrenzen.

Strukturkontrolle im Lagerstättenbereich:

Aufgrund der durch Differentialbewegungen ausgelösten Unterdrückung erheblicher Teile der autochthonen Serie grenzt hier nach CALAMAI et al. (1970, pl. 2, section 5) der Nummulitenkalk in Sottomummulitico- und Bancone-Fazies direkt an den Calcare Cavernoso. Daraus folgen ähnliche Schlüsse wie an entsprechender Stelle über die Lagerstätte von Bagnore. Eine größere Verwerfung am E-Rande der Lagerstätte schneidet die Nummulitenkalk-Linse ab, während nach oben zu der tektonische Kontakt zur Decke den Hauptteil des vererzten Komplexes abschließt.

Lokale Strukturkontrolle:

Die mächtigen Kalkbänke der Bancone-Fazies der Nummulitenkalke weisen nur Klufthvererzungen auf.

Begleiterscheinungen:

Die Hochstruktur des Calcare Cavernoso mit der Lagerstätte von Corte Vecchia stimmt mit der geothermischen Anomalie von Catabbio - Semproniano überein.

A.2.2.1.4. Miniera del Morone (Selvena, Gemeinde Castell' Azzara)

Mineralbestand: Zinnober, Pyrit, untergeordnet in lokalen Anreicherungen auch Antimonit und Auripigment; Calcit, Gips.

Vererzungstypen:

- a) Imprägnationen von Lösungsrückständen (analog 2.5.1.)
- b) Imprägnationen von tektonischen Brekzien an der Deckensohle
- c) Eine Sonderform sind die sekundären Anreicherungen "per descensum" in den Thermalwasserkanälen: Aussaigerungen von Zinnober aus vererzten

Rückstandssedimenten, welche von Zeit zu Zeit bei Erweiterungen und Einsturzereignissen in den Kanälen aufgearbeitet wurden.

Nebengesteine:

- a) Tonsteine und Mergel (sowie deren Zersetzungsprodukte) des Rhäts, welches hier noch im Hangenden des Calcare Cavernoso erhalten ist.
- b) Tektonische Brekzien mit toniger Grundmasse an der Deckenüberschiebungsbahn.
- c) Kalke und Mergelkalke der Bancone- und der Sopramummulitico-Fazies der Nummulitenkalkserie.
- d) Rückstandssedimente in den Thermalwasserröhren.

Barrieregesteine:

Hauptsächlich die Flyschdecke, lokal auch die Rhättone.

Strukturkontrolle im Großen:

Die Lagerstätte von Selvena liegt über der Flanke einer bedeutenden Hochstruktur des permeablen Komplexes, der dort aus Calcare Cavernoso und stellenweise auch aus den Jurakalken besteht (s. Tafel X., (7)).

Strukturkontrolle im Lagerstättenbereich:

Isolierte Linsen aus Nummulitenkalken grenzen in tektonischem Kontakt an Spezialbeulen der Calcare Cavernoso - Oberfläche und können daher als Fortsätze des Zirkulationsraumes angesehen werden.

Begleiterscheinungen:

Gasexhalationen (CO_2 , H_2S , CH_4), verkieselte Kalke am Monte Rotondo als Anzeichen früherer geothermischer Anomalien.

A.2.2.1.5. Ex Miniera del Cornacchino (Gemeinde Castell'Azzara)

Mineralbestand: Zinnober, Pyrit, untergeordnet auch Antimonit; Calcit, Gips, Chalcidon

Vererzungstypen:

Bei Angaben über diese Lagerstätte ist man - abgesehen von Lesesteinen - auf die Darstellung ROSENLECHER's 1894 angewiesen. Es handelt sich demnach um die schon mehrfach erwähnten Kluftfüllungen in Kalken, Imprägnationen von Mergeln und tektonischen (?) Brekzien sowie von tonigen Zwischenlagen der Majolica-Kalke und Imprägnationen von Thermalwasserkanälen.

Nebengesteine: Kieselknollenkalke und Kieselschiefer des Jura; dünne, tonige Zwischenlagen der Majolicakalke.

Barrieregesteine:

Lokal bilden die tonigen Zwischenmittel der Majolica, im Großen die hangenden Scisti policromi die stauende Decke der Lagerstätte.

Strukturkontrolle im Großen:

Die Lagerstätte von Cornacchino besetzt die NE-Flanke der schon im Zusammenhang mit Selvena erwähnten Hochstruktur des Monte Rotondo (s. Tafel X. (7)).

Strukturkontrolle im Lagerstättenbereich:

Auf der geologischen Karte 1 : 50 000 (CALAMAI et al. 1970, pl. 1) erkennt man deutlich das linsenförmige Auftreten der jurassischen Gesteinseinheiten, verursacht durch zerscherende Ausgleichsbewegungen bei der Faltung der autochthonen Serie. Diese Linsen haben aus demselben Grunde auch (in der normalen stratigraphischen Abfolge nicht auftretende) direkte Kontakte zum ehemaligen großen Zirkulationsraum der Monte Rotondo - Hochstruktur und bilden deren Fortsätze nach NE.

A.2.2.1.6. Cerreto Piano (Gemeinde Scansano)

Mineralbestand: Zinnober, Pyrit; Gips.

Vererzungstypen:

Imprägnationen in diagenetisch unvollkommen zementierten Sand (-stein)en unter Verdrängung von calcitischen Klasten und Calcit-zement; teils auf Störungsbahnen, teils in Konkretionen (gewissermaßen "Zinnoberkindel"), teils diffus.

Nebengesteine: fein- bis mittelkörnige, kalkige Karbonat-Quarzsand(stein)e mit Kohleschmitzen, zur basalen (transgressiven) Pliozänserie gehörend.

Barrieregesteine: die blaugrauen Tone der pliozänen Beckenfazies.

Strukturkontrolle im Großen:

Zusammen mit den etwas weiter nördlich gelegenen Antimonit- Zinnober- und Schwefelvorkommen von Zolfiere folgt die Lagerstätte von Cerreto Piano dem Scheitel einer langgestreckten Hochstruktur des Calcare Cavernoso (s. Tafel XI., (4) u. (5)) von ca. 6 km Spannweite und mindestens 700 m Gipfelhöhe gegenüber der Umgebung.

Strukturkontrolle im Lagerstättenbereich:

Die eben erwähnte Aufwölbung des Calcare Cavernoso weist nach den aufgrund von Bohrungen und gravimetrischen Untersuchungen von DESSAU & DE STEFANIS (1969, Kartenbeilage, sezioni 1-3) gezeichneten Profilen Störungen auf, die die große Hochstruktur in Längsrichtung untergliedern. Dazu kommt noch eine Zerstückelung in Querrichtung durch verschiedene Horst- und Grabensysteme. Dadurch geraten an einzelnen Stellen die transgressive Sand(stein)e in Kontakt mit dem Calcare Cavernoso und werden zum einzig möglichen Anhängsel des permeablen Komplexes im Untergrund, den sonst ringsum entweder die Flyschtonserie (hier die subligurische "Argille e Calcari" - Einheit) oder die pliozänen Beckentone verschließen.

Lokale Strukturkontrolle:

Sehr viele kleine Störungen mit Versatzbeträgen von wenigen m zerlegen die Plioziänsande bzw. - sandsteine in ein Schollenmosaik (nach Aufnahmen von DESSAU & DE STEFANIS 1969). Auf den Bahnen dieser Verwerfungen oder in deren Nähe haben sich die Erze häufig abgesetzt.

A.2.2.1.7. La Zolfiere (Gemeinde Scansano)

Mineralbestand:

In räumlicher Trennung voneinander treten südlich Antimonit- und nördlich Zinnobererze auf, zusammen mit Zinnober auch Pyrit, Auripigment und Rauschrot; Chalcodon, Calcit, Gips, Fluorit, gediegener Schwefel.

Vererzungstypen:

Antimonit findet man in ähnlicher Weise wie in anderen Sb-Vorkommen ausgebildet. Wegen der Unzugänglichkeit der von CO_2 , H_2S und anderen Gasen durchströmten alten Stollen kann man derzeit nur an deren Mundlöchern Beobachtungen anstellen. Dort bilden sich in den erst wenige Jahre alten Erdrutschmassen aus Verwitterungsprodukten der Argille e Calcari - Serie, welche die gasführenden Kanäle versperren, Nester aus haarfeinen nadeligen Zinnoberaggregaten und pulverige Massen von As-Sulfiden.

Gediegener Schwefel findet sich in Form von knapp mm-großen Kristallen in den Poren des Calcare Cavernoso an einer Stelle, wo die H_2S -haltigen Gase ohne Behinderung durch eine tonige Decke an die Luft austreten können. Gips tritt in den Erdrutschmassen auf, welche auch Trümmer der Kalkbänke der subligurischen Argille e Calcari enthalten. Die Kalke werden durch den Angriff der Schwefelsäure aus der H_2S -bzw. S-Oxidation in Gips umgewandelt.

Zur Strukturkontrolle: (s. Tafel XI., (4))

Die Lagerstätten von Zolfiere sitzen derselben großen Hochstruktur wie diejenige von Cerreto Piano auf. An den schon im Zusammenhang damit erwähnten Querbrüchen hebt sich der nördliche Abschnitt besonders weit empor und bildet unter Mitwirkung der tonigen Deckengesteine eine all-seits abgedichtete Zelle.

Begleiterscheinungen:

Warme Gasaustritte (bis 30° C), wobei aber die Temperatur auch auf der Oxidation von H₂S und Pyrit beruhen kann und nicht aus geothermischer Restwärme resultieren muß; Travertinterrassen über einer der Längsstörungen; die vollkommene Verkieselung des Calcare Cavernoso. Alle diese Erscheinungen deuten auf eine frühere lebhaftere Thermalwassertätigkeit.

A.2.2.2. Beispiele für die Sb-Lagerstätten-Gruppe

Wegen der besseren Übereinstimmung lassen sich die gemeinsamen Grundzüge der Sb-Lagerstätten an wenigen Beispielen aufzeigen, noch zwei Lagerstätten sollen im folgenden skizziert werden (s. auch Tafel XI., (2), (3a) u. (3b)).

A.2.2.2.1. Ex Miniera delle Cetine di Cotorniano (Gemeinde Rosà)

Mineralbestand: Antimonit, Pyrit; Quarz, Chalcidon, Calcit, Gips.

Vererzungstypen:

- a) verstreute Einzelnadeeln oder kleine Aggregate von Antimonitkristallen in verkieseltem Calcare Cavernoso (arme Erze)
- b) dichte, wirrstrahlige Aggregate mit Übergängen zu derben Massen in Erzkörpern von rundlicher Gestalt (reiche Erze)
- c) calcitische Gänge mit von Calciten umwachsenen Aggregaten aus Antimonit.

Nebengesteine:

Die Erze findet man im Calcare Cavernoso, bzw. in seinem unter Erhaltung der Strukturen verkieselten Pendant.

Barrieregesteine:

Aus der heutigen, durch Abbau und Haldenaufschüttungen veränderten Situation kann man nur noch vermuten, daß außer den tonigen und mergeligen Gesteinen der ligurischen Deckenbasis ("Galestri e Palombini" - Serie)

auch die tonigen Ablagerungen der Miozänbasis an einer Bedeckung des Calcare Cavernoso - Horstes beteiligt gewesen sein müssen (s. Tafel XI., (3b)).

Strukturkontrolle im Großen:

Zwischen dem Era-Graben und dem Graben des Elsa-Rosà-Tales erhebt sich die Oberkante des Calcare Cavernoso um bis zu 1000 m gegenüber der Umgebung (nach einer Strukturkarte von MOUTON 1969). Die Lagerstätte nimmt den höchsten Gipfel dieser Struktur ein.

Strukturkontrolle im Lagerstättenbereich:

Den Gipfel der Hochstruktur bildet eine an Störungen herausgehobene Horstscholle aus Verrucano und Calcare Cavernoso.

Lokale Strukturkontrolle:

Die Vererzungen halten sich zum Teil an die kleineren Störungen und Spalten, die zu den im vorangegangenen Absatz genannteⁿ parallel verlaufen. Zahlreiche alte Abbauräume folgen diesen Bruchzonen, von denen auch viele der unregelmäßig ausgebildeten Erzkörper in das Nebengestein ausstrahlen.

Begleiterscheinungen:

Bemerkenswert sind neben sekundären Gipsbildungen und den umfangreichen Verkieselungen auch die in gewisser Entfernung vom Erzvorkommen an den großen Horststörungen heute noch austretenden CO_2 - H_2S -Gase (N der Fattoria di Cotorniano und bei Poggiaccio an der Straße Colle Val d'Elsa - Colonna di Montarrenti).

A.2.2.2.2. Ex Miniera di San Martino sul Fiora (Gemeinde Manciano)

Mineralbestand: Antimonit, gelegentlich von kleinen Bleiglanzkristallen begleitet; Quarz, Chaledon, Calcit, Gips, Fluorit

Vererzungstypen:

- a) verstreute Einzelnadeln und radialstrahlige Aggregate aus Antimonit in verkieselten Kalken (arme Erze)
- b) Wirrstrahlige, grobstengelige Aggregate auf Klüften und in Hohlräumen oder in zersetzten Karbonatgesteinen, eine in Gehalt und Gestalt sehr unregelmäßig auftretende Vererzungsweise.
- c) Antimonitaggregate in Klüften, überwachsen von Calcit und Fluorit bis zur vollständigen Verheilung der Klüfte.

Außer den erzführenden trifft man auch auf gleich verlaufende taube Calcitgänge und Quarzdrusen.

Nebengesteine: (s. Tafel X., (2))

- A) Calcare Cavernoso und Mergel und Tonsteine des Rhät enthalten Erze vom Typ b), begleitet von Zersetzungen und Verkieselungen der Nebengesteine.
- B) Kieselknollenkalke, über weite Strecken unter Erhaltung der Strukturen vollständig verkieselt, beherbergen Erze des Types a).
- C) Die zwischen Trias und Kieselknollenkalken liegenden Massenkalken und -dolomite werden von Gängen des Types c) durchschlagen.

Barrieregesteine:

Nach SW decken Flyschtone und Scisti policromi, nach NE nur die Flyschtone die erzführenden Gesteine ab, bzw. müssen dieses vor dem heutigen Erosionszustand getan haben. Lokal scheinen auch die Rhätmergel oder deren mylonitische Abkömmlinge für die Fixierung der Erze von Bedeutung gewesen sein.

Strukturkontrolle:

Ein Block der hier nur im höheren Teil reduzierten autochthonen Folge ragt horstartig aus einer breiten Erhebung des permeablen mesozoischen Komplexes heraus. Die Verkipfung der nunmehr nach SW einfallenden Schichten hat einen spitzen Gipfel der Oberfläche des besagten permeablen Komplexes ergeben, genau der Ort der Vererzungen im Kieselknollenkalk.

In den Massenkalken findet man die Erze an die Klüfte gebunden.

Begleiterscheinungen:

Abgesehen von den Mineralisationen sind als Indikatoren für eine nunmehr weitgehend abgeklungene geothermische Anomalie folgende Phänomene anzuführen: die Kalk- und Kieselsäureabsätze von versiegten Quellen, H₂S- und Warmluftaustritte (6°C über dem Jahresmittel der Bodentemperatur am Neutralpunkt). Die Lagerstätten von San Martino finden, der Hochstruktur nach N folgend, eine Fortsetzung in den Mineralisationen von Sb und Hg am Poggio Sandrella, sowie im Hg-Bergwerk von Catabbio, d.h. auf die Wärme-flußanomalie von Catabbio-Semproniano zu. Diese Kette von Mineralisationen und Begleitphänomenen erstreckt sich über 5 km.

A.2.3. Angaben zu Geschichte, Umfang, Methoden und Zukunftsaussichten des Hg- und Sb-Bergbaus in der Südtoskana

Die Informationen zu den genannten Themen stammen, neben Auskünften der Grubenleitung und seitens der Belegschaften, vor allem aus AUTORI VARI 1971, DESSAU et al. 1972 und DESSAU 1974.

A.2.3.1. Die Entwicklung des Hg-Bergbaus

Der erste Hg-Abbau im Gebiet des Monte Amiata muß schon zur römischen Zeit umgegangen sein, da PLINIUS das Quecksilber vom "FLUMEN ARNINE", der heutigen Fiora, erwähnt. Aus dem Mittelalter erreichen uns nur durch ein Dokument aus dem Jahre 1212 von den damals dort herrschenden Fürsten ALDOBRANDESCHI Nachrichten über Hg-Bergbau.

Erst in der 2. Hälfte des vorigen Jahrhunderts nahm man nach langer Ruhezeit wieder an verschiedenen Stellen den Abbau auf, zunächst ohne wissenschaftliche Kenntnis des Untergrundes. So gewann man z.B. unter Mühlen aus der Grube Solforate im ganzen Jahre 1860 nur 60 Flaschen Hg, für welche dann der Grundeigentümer, Herzog CESARINI-SFORZESCA von Santa Fiora, noch nicht einmal Käufer fand.

Später führten die systematisch unternommenen Aufschlußarbeiten unter der Leitung ausländischer Ingenieure zum Erfolg, so daß um die Jahrhundertwende die 6 Gruben Siele (Leitung: V. SPIREK), Abbadia S.S. (F. HAMAN), Solforate (F. SCHWARZENBERG), Cornacchino, Montebuono und Corte Vecchia in Betrieb waren und ersten wissenschaftlichen Untersuchungen zur Verfügung standen (ROSENLECHER 1894, über Cornacchino; NOVARESE 1895, über Montebuono; SPIREK 1897, über Siele; LOTTI 1901a und 1901b, 1903, 1910; und DE CASTRO 1914, über die Lagerstätten um den Monte Amiata). In dieser Zeit wurden auch die nahe beieinander liegenden Vorkommen von Zolfiere und Cerreto Piano näher untersucht (LOTTI 1908; LOTTI & ERMISCH 1914).

Zusätzlich zur wachsenden Bedeutung der Lagerstätten von Abbadia San Salvatore und Solforate, in welcher 1924 die tiefer liegenden, reich vererzten Pietrafortesandsteine angetroffen wurden, entwickelte sich auch der Bergbau in den pliozänen Schichten von Cerreto Piano günstig mit einer mittleren Jahresförderung von 1280 Flaschen im Jahr.

Die sehr unregelmäßige Ausbildung der Vererzungen, die begrenzten Vorräte, die instabilen Nebengesteine, die Gasausbrüche und Quecksilbervergiftungen machten den Bergbau finanziell und auch in anderer Hinsicht risikoreich. Die Besitzverhältnisse (oft war nur eine kleine Grube einziger Betrieb einer jeden Firma) wirkten sich im Verein mit den übrigen Schwierigkeiten auf die Lebensdauer des Bergbaus ungünstig aus. Hierbei spielten auch die wechselnden und oft geringen Erzgehalte (zwischen 0,5%

und 35 %) eine Rolle, nicht zuletzt wegen der damit verbundenen Aufbereitungsprobleme. Neue Prospektionsarbeiten in den 60-er Jahren in vielen Gebieten innerhalb und außerhalb der bisherigen Abbaugebiete haben mit Ausnahme der weniger bedeutenden Lagerstätte von Bagni San Filippo keine neuen Vorkommen zutage gebracht.

Hingegen sicherte die Förderung der Gruben von Abbadia S.S., die den weitaus überwiegenden Anteil der italienischen Produktion (1975: 33 300 Fl., nach QUATTROCIOCHI in: MINING ANNUAL REVIEW 1976) lieferte, Italien nach Spanien den zweiten Platz auf der Welt-Rangliste der Hg-Produzenten (Weltproduktion 1975: 262 286 Fl., Quelle s.o.). Daneben waren außerdem bis 1976 in Betrieb: Solforate, Selvena, Bagnore und Bagni San Filippo. Die sehr unterschiedlichen Vorräte der verschiedenen Lagerstätten werden aus den folgenden Zahlen deutlich: Zolfiere = 920 Fl., Cerreto Piano hat bis zur Stilllegung ca. 55 000 Fl., Solforate bis 1971 750 000 Fl. produziert, insgesamt schätzt man die Vorräte der gesamten Monte Amiata - Lagerstätten auf 10 Mio. Flaschen (MOISEYEV 1971, ohne Angabe einer Quelle).

Die Hg-Erze sind - einzige Ausnahme das Vorkommen von Zolfiere 1967 - immer unter Tage abgebaut worden. Wegen der oben genannten ungünstigen Bedingungen sind umfangreiche Sucharbeiten unter Tage sowie eine aufwendige Abbaumethode (Kammerpfeiler-Bau mit Magerbetonversatz und anschließender Hereingewinnung der Pfeiler) nötig. Die Gestehungskosten liegen daher z.Zt. weit über dem Weltmarktpreis, weshalb man bis vor Kurzem auf Halde produzierte, um die über 1500 Arbeitsplätze in einer sonst wirtschaftlich unterentwickelten Gebirgsregion zu erhalten. Neue Explorationsarbeiten werden nur zögernd in Angriff genommen, obwohl sich nach der Zusammenfassung der geologischen Kenntnisse und der finanziellen Möglichkeiten im Rahmen des EGAM-Konzernes günstigere Voraussetzungen als in früheren Zeiten bieten.

A.2.3.2. Die Entwicklung des Sb-Bergbaus

Die 2. Hälfte des 19. Jahrhunderts sah die ersten Sucharbeiten und Bergbauaktivitäten von noch bescheidenem Ausmaß (z.B. 200 t/J. Sb in Le Cetine). In diese Zeit fielen auch die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen mineralogischer und geologischer Thematik über die Antimonitlagerstätten (COQUAND 1848 - 1849; ARTINI 1894; D'ACHIARDI 1901; DE

ANGELIS D'OSSAT & MILLOSEVICH 1901; LOTTI 1901b, DE ANGELIS D'OSSAT 1902; MADDALENA 1910). Teils über, teils unter Tage baute man mit primitiven Mitteln in vier Lagerstätten (Le Cetine di Cotorniano, Casal di Pari, Montaùto di Maremma, Macchia Casella) insgesamt ca. 400 t/Jahr ab. Die sehr unregelmäßige Ausbildung der Vererzungen verursachte viele ergebnislos aufgefahrene Strecken, die selbst bei 4,5 % Sb des dann gefördert-ten Haufwerkes den Bergbau wenig rentabel werden ließen.

Nach der Schließung auch der letzten toskanischen Grube um 1920 führten erst in der Kriegs- und Nachkriegszeit höhere Antimonpreise zu neuen Aufschlußarbeiten bei Montaùto, Le Cetine di Cotorniano und Macchia Casella, bei der letzten Lagerstätte mit dem Erfolg einer Jahresproduktion von 400 t/Jahr (1940 - 1948). Die Erschöpfung dieses Tagebaus zwang zu weiteren Sucharbeiten im Gebiet von Cápita, Tafone, San Martino sul Fiora und Zolfiere (PRINCIPATO 1950 u. 1953; ZACCAGNINI 1953; ZUCCHETTI 1956). Während zweier Jahre lieferten die kleinen Tagesaufschlüsse bei San Martino sul Fiora geringe Mengen von Antimonglanz und - ockern.

Erst neue, energisch betriebene Prospektionsarbeiten führten in den 60-er Jahren zum Erfolg mit der Lokalisierung von 3 größeren Erzkörpern mit Gehalten von 2,5 - 3% Sb (geschätzte Vorräte: Tafone Nord = 18 000 t, Tafone Sud = 9 000 t, Montaùto = 3 000 t).

Damit konnten die Gruben von Tafone die inzwischen fast erschöpften sardinischen Vorkommen ersetzen und mit ihrer Jahresproduktion von derzeit ca. 1 200 t Sb Italiens Eigenbedarf decken und dem Land damit den 8. Platz unter den Produzenten der westlichen, bzw. den 10. unter denen der gesamten Welt verschaffen, s.Tab.16 ..

Jahr	Produktion durch Bergbau (t)		Bedarf Italiens (t)
	Welt	Italien	
1965	69 800 A)	265 A)	700 A)
1968	71 200 A)	1 267 A)	950 A)
1971	63 750 M)	1 275 M)	M) = jeweils nach : MINING ANNUAL REVIEW A) = nach : AUTORI VARI 1971
1973	69 600 M)	1 370 M)	
1975	69 580 M)	1 010 M)	
1976	69 200 M)	1 015 M)	

Tabelle 16 .

Italienische und Welt-Produktion von Sb - Antimony production on Italian and world scale - Produzione Italiana e mondiale di antimonio.

Seit der Inbetriebnahme des Tagebaues von Tafone im Jahre 1968 hat sich also die italienische Produktion etwa vervierfacht.

Die Durchschnitts-Metallgehalte des Haufwerkes von Tafone findet man in der Tabelle 5.

Die günstigen Absatzmöglichkeiten für Antimon und die Zusammenfassung aller Explorations- und Produktionsaktivitäten unter den Dach des staats-eigenen EGAM-Konzerns (Ente Autonoma per la Gestione delle Aziende Minerarie) verbessern die Zukunftsaussichten des toskanischen Sb-Bergbaues auch über den Zeitpunkt der Erschöpfung der Vorräte im Tafone-Tal hinaus.

In diesem Zusammenhang sei auch die Möglichkeit angesprochen, daß die wasserwegsamem Nebengesteine (Calcare Cavernoso, dessen Zersetzungsprodukt "Cenerone" und andere klüftige Kalke) an einigen Orten ein bakterielles "in situ-leaching" gestatten könnten, d.h. eine Sb-Gewinnung aus Wässern, die gelöste Metalle (Fe, Sb, Zn) als Produkt der mikrobiellen Sulfid-Zerstörung enthalten. Diesen Vorschlag äußerte Prof. Dr.S. SCHWARZ (frdl. mündl. Mitteilung, s.auch A.4.2.) bei einer gemeinsamen Besichtigung der stillgelegten Grube Le Cetine di Cotorniano. Le Cetine ist ein typischer Fall für die zum Teil nur unsystematisch abgebauten Sb-Vorkommen, die auch heute unwirtschaftlich sind, wenn sich keine großen Volumina mit rentabel aufzubereitenden Haufwerken (aus mit Nebengestein "verdünntem" Reicherz) gewinnen lassen. Eine bakterielle Laugung wäre hier als Alternative einer näheren Untersuchung wert.

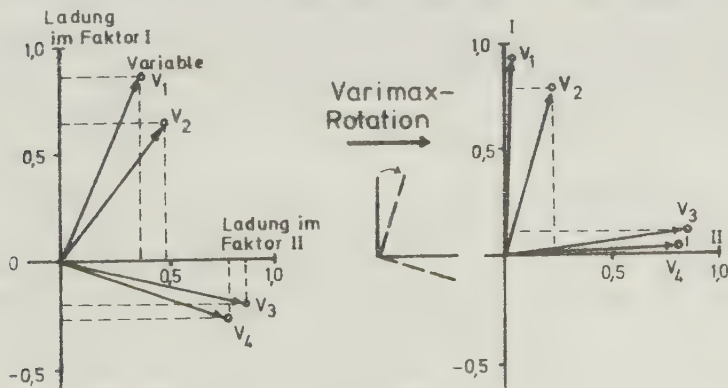


Fig.12. Varimax-Rotation

A.2.4. Methodik der Hg-Probenahmen und -Bestimmung

A.2.4.1. Entnahme von Bodenproben

Die Entnahme von Bodenproben zur Bestimmung der Hg-Gehalte ist eine häufig angewandte Methode bei der Prospektion auf Hg-, Sb- oder polymetallische hydrothermale Lagerstätten.

Um gleichbleibende Bedingungen zu gewährleisten, gingen die Prospektoren der Società Mercurifera Monte Amiata folgendermaßen vor (freundliche mündliche Mitteilung durch S. GHERARDI):

Die Bodenproben wurden in 30 m - Abständen auf 250 m voneinander entfernten, parallel in E-W-Richtung verlaufenden Profillinien mit der Spitzhacke aus ca. 30 cm Tiefe entnommen und spektrographisch analysiert. Die Hg-Gehalte galten beim mehrmaligen ununterbrochenen Auftreten von Werten über 7 - 10 ppm als anomal, bei 5 ppm und Einzelwerten von 7 - 10 ppm als bedeutungslos.

Demgegenüber ziehen andere Autoren die Probenahme aus dem B-Horizont der Böden wegen der nachweislichen Anreicherung des Hg in dieser Schicht vor (z.B. POLEGEG 1971).

Dem sind auch der Verfasser, SCHECHTL 1976 und DIETERLE 1977 gefolgt (wenn die Bodenentwicklung es zuließ). Die von ihnen angelegten Profillinien wurden quer zum allgemeinen Schicht-Streichen von Aufbrüchen oder quer über Bruchstrukturen gelegt, mit Probenpunkt-Abständen von 25-50 m. Als Entnahmewerkzeug dienten Bohrstöcke nach PORKHAUER.

Wegen der allgemein geringen Korngrößen dürften 20-50 gr. Probematerial ausreichen, um repräsentative Werte zu erhalten.

A.2.4.2. Entnahme von Bachsediment-Proben

Eine solche Probenahme haben schon DALL'AGLIO et al. 1966 im Arbeitsgebiet durchgeführt. An einem Beispiel aus dem westlichen Teil dieser Region zeigten BEVEGNÒ et al. 1974, daß die Ergebnisse aufgrund von Proben aus verschiedenen sedimentologischen Milieus eines Baches (z.B. Hochwasser-Ablagerungen, Rinnensedimente usw) nicht besonders variieren. Man stößt also nicht auf das Problem, nach immer exakt vergleichbaren Situationen suchen zu müssen. Die jahreszeitlich stark schwankende Wasserführung von Wasserläufen im mediterranen Raum gestattet es leicht,

"Querschnitts"-Proben zu entnehmen, die Sedimente unterschiedlicher Korngrößenfraktionen enthalten. Je nach vorherrschender Fraktion empfiehlt sich eine Masse von 100 - 1000 gr. je Probe.

A.2.4.3. Zur Hg-Bestimmung

Die Bodenproben wurden nach Trocknung bei Zimmertemperatur im Achatmörser zerstampft, und die Feinsand-, Schluff- und Tonfraktion durch Sieben abgetrennt als eigentliches Probenmaterial.

Die Bachsedimentproben wurden, sofern sie nicht nur aus Schluff oder Ton bestanden, nach Trocknung in einer Scheibenschwingmühle gemahlen. Das Material der einzelnen Mahlgänge muß man gut vermischen und anschließend noch teilen, teilweise wieder vermischen und erneut teilen, um beim Aufnehmen kleiner Probegut-Mengen zur Bestimmung noch repräsentatives Material zu erhalten.

Zur Bestimmung der Hg-Gehalte verwendeten der Verfasser, SCHECHTL 1976 und DIETERLE 1978 den Mercury Detector, Typ 300 der Fa. Progressive Prospection Instruments Inc., Reno (Nevada). Kleine Probenmengen werden in Eisenkolben bis auf Rotglut erhitzt, die dabei entstehende Heißluft abgesaugt und einer Meßkammer mit Quecksilberdampf-Lampe zugeführt. Die Absorption des emittierten Lichtes beim Durchgang durch das Probegas wird dabei gemessen und als Hg-Gehalt im Gas angezeigt. Ein Umrechnungsverfahren führt zum Hg-Gehalt des Probenpulvers in ppm. Die Nachweisgrenze liegt bei hundertstel ppm.

Der Vorteil dieser Methode liegt im geringen apparativen und Arbeitsaufwand, vergleicht man sie mit der Amalgamierung von Golddraht und anschließender absorptions-spektrometrischer Bestimmung oder mit der Flammenphotometrie.

Ein Nachteil ist die nur mäßige Genauigkeit. Die Durchschnittswerte von jeweils 5 - 10 Messungen an Material von ein und derselben Probe erweisen sich aber als mit erträglichen Schwankungen reproduzierbar. Hilfreich ist auch die Anwendung von Blindproben aus gemahlenem Glas und von Eichproben aus gemahlenem Glas und Quecksilberniträt. Die Eichproben ergeben ebenso wie beliebige Sedimentproben eine linear der Einwaage proportionale Ablesung des Hg-Gehaltes am Mercury Detector. Die Backgroundwerte der

Proben-Populationen entsprechen ganz den weltweit beobachteten Durchschnitts-Hg-Gehalten.

Dieses Bestimmungsverfahren hat sich auch schon in der Praxis bewährt (s.z.B. POLEGEG 1971).

A.3. Ergänzungen zu den statistischen Untersuchungen

A.3.1. Ergänzungen zu den Voraussetzungen und zur Durchführung der Faktorenanalyse

Zur erfolgreichen Durchführung der Faktorenanalyse muß das verwendete Datenmaterial verschiedenen Ansprüchen gerecht werden:

- 1) Die Daten in der Merkmalsmatrix aus Probanden (hier: Lagerstätten) und den Variablen (hier: codierte Informationen über die Lagerstättensituationen) müssen möglichst **v o l l s t ä n d i g** sein. Fehlende Angaben können durch die Mittelwerte für die betreffende Variable ersetzt werden, jedoch setzt die folgende Anforderung Grenzen für die Häufigkeit dieser Manipulation.
- 2) Nimmt eine Variable bei allen Probanden denselben, also einen **k o n s t a n t e n** Wert an, so kann sie als für die Aufgabenstellung nicht mehr relevant betrachtet werden. Es handelt sich um einen konstanten Wert, der entweder mit dem Eintreten der untersuchten Ereignisse (hier: gebildete Lagerstätten) nichts zu tun hat, oder aber eine hierfür unumgängliche Bedingung darstellt. So hat sich z.B. erwiesen, daß bei **k e i n e r** der Hg- und Sb-Lagerstätten im Liegenden der Calcare Cavernoso fehlt, sein Auftreten also eine "conditio sine qua non" darstellt. Die **V a r i a n z** einer solchen Merkmalsgröße nimmt den Wert 0 an; die Größe kann für die faktorenanalytischen Betrachtungen ausgelassen werden. Dieses Ausscheiden ist aber trotzdem Anlaß zu einer bedeutsamen geologischen Aussage!
- 3) Zu Beginn der Faktorenanalyse erstellt man eine Matrix der Korrelationen zwischen allen Variablen. Aus den Korrelationen soll man ersehen können, welche Variablen linear unabhängig sind, welche also echte neue Informationen oder nur redundante Aussagen vermitteln. Zu viele sehr niedrige Korrelationen lassen ein aussageunfähiges Datenmaterial erkennen. Die Faktorenanalyse ist ein mathematisches Verfahren, das aus den Korrelationskoeffizienten ursächliche Zusammenhänge zwischen den

Variablen ermitteln kann. Dadurch wird gleichzeitig auch die Frage nach der Redundanz einer Information geklärt : Geht nämlich eine Variable mit geringer Wichtung in die Koeffizienten der Faktormatrix ein, dann kann diese Variable nur einen unwesentlichen Informationsbeitrag leisten. Dies kann weiterhin so interpretiert werden, daß der geologische Sachverhalt, den diese Variable ausdrückt, bereits durch eine andere Kenngröße abgedeckt ist, oder daß diese Variable in keinem Zusammenhang zur Aufgabenstellung steht.

Die Prüfung des Datenmaterials anhand dieser Punkte ermöglicht :

- a) eine Beschränkung der Messungen, Beobachtungen oder Datenbeschaffung durch Fortlassen der redundant informierenden oder der unerheblichen Variablen,
- b) eine Verlagerung des Arbeitsaufwandes auf erkenntnisträchtige Meßgrößen, deren Nutzen bei zunehmender Vollständigkeit der Daten noch wächst,
- c) eine Verminderung der Rechenzeiten und des Aufwandes für Auswertungsarbeiten.

Für die Faktorenanalyse wurde zunächst die Korrelationsmatrix gebildet und aus dieser mit Hilfe einer Hauptkomponentenanalyse die Eigenwerte, die Eigenvektoren und schließlich die Faktorladungen bestimmt.

Bei der hier anstehenden Aufgabe der Aussagen über Zusammenhänge zwischen den Variablen handelt es sich um den sogenannten "R-Modus" der Faktorenanalyse.

Kann die Merkmalsmatrix (also die Summe der anfänglichen Informationen), die ja mehr Variable enthält als die angestrebte Faktorenmatrix, durch die reduzierte Anzahl der Faktorkomponenten reproduziert werden, so ist keine wesentliche Information verlorengegangen.

Eine Reihe von äußeren Einflüssen lassen jedoch einen Teil der Information als "Resteinzelvarianzen" durch die Faktoren unerklärbar werden. Es handelt sich einerseits um Meß- und Beobachtungs - Ungenauigkeiten, andererseits um natürliche Schwankungen der Zustandsbedingungen beim Eintreten der untersuchten Ereignisse, etwa im Sinne des Spielraumes, den mehrere thermodynamische Freiheitsgrade gewähren können, sowie auch die Ungenauigkeiten, die im hier beschriebenen Fall hinzu kamen : durch die Codierung von geologischen Tatbeständen mittels zwangsläufig vergrößern der Schemata. Viele geologische Sachverhalte ließen sich nämlich nur durch nominal- oder ordinalskalierte Größen für die Rechnung aufbereiten, während intervallskalierte oder metrisch skalierte Größen für das Rechenresultat günstiger sind.

Variable

1)	1,4)2,2)2,3)2,4)3,1)3,3)4,6)4,3)4,4)5,1)6,2)7,3)7,2)6,3)5,8)5,9)5,7)5,6)4,9)4,1)8,1)8,2)4,7)4,2)
1,4)	100
2,2)	-13 100
2,3)	16 -17 100
2,4)	13 -35 57 100
3,1)	-23 69 -27 -23 100
3,3)	26 -23 78 42 -43 100
4,6)	-3 34 -19 -5 32 -8 100
4,3)	-8 -26 -4 -13 -25 -1 7 100
4,4)	-39 7 -48 -6 -7 -2 4 22 100
5,1)	-21 -23 1 6 -13 -14 -32 -37 -11 100
6,1)	-15 -9 23 40 10 14 -2 42 40 -24 100
6,2)	-40 -9 22 36 4 3 7 31 26 2 79 100
7,3)	42 24 14 -12 27 27 17 0 -24 -22 -10 -26 100
7,2)	-13 0 -28 -48 0 -32 -30 -11 -16 23 -34 -29 -22 100
6,3)	8 -7 -29 -17 -7 -19 36 5 -38 13 -16 -3 -12 23 100
5,8)	30 -47 22 39 -36 18 -24 44 10 0 59 41 2 -23 -8 100
5,9)	2 -4 -6 -17 6 12 28 15 35 -19 23 3 -3 -7 19 -2 100
5,7)	46 3 38 42 3 36 -2 21 -7 -25 51 35 46 -51 -11 54 -19 100
5,6)	10 6 -7 -39 -10 -16 -45 -16 -19 28 -42 -27 3 46 3 -14 -8 -13 100
4,9)	-8 29 -14 -19 11 -8 1 10 42 -32 21 17 -4 -11 -28 2 27 2 0 100
4,1)	41 -25 21 26 -35 21 -18 24 2 -19 40 25 -7 -17 -4 57 14 40 -12 28 100
8,1)	-17 -11 -28 -10 -15 -40 -27 -3 -32 49 -34 -13 -34 41 30 -10 -40 -34 38 -27 -22 100
8,2)	8 -21 7 13 -25 -1 -31 -29 -17 51 -28 -10 -21 29 14 -4 -12 -17 40 8 -6 60 100
4,7)	-2 30 -11 5 43 -5 50 32 23 -54 39 26 28 -65 -8 -3 20 42 -45 13 4 -46 -59 100
4,2)	9 0 3 -5 93 2 22 40 -20 -37 30 31 -6 5 30 10 4 25 -15 -13 27 -12 -39 38 100

Tabelle 17.

Matrix der Korrelationskoeffizienten aus den Datensätzen von 38 ausgewählten Hg-Vorkommen der Südtoskana. Aus Platzgründen wurden die Korrelationskoeffizienten alle mit dem Faktor 100 multipliziert.

1) Die Nummern der Variablen in Spalten und Zeilen stimmen mit der Liste der Variablen im Kapitel 3. überein.

Variable Nr. ¹⁾	Faktoren						
	1	2	3	4	5	6	7
1,4)	-0,25	0,95	0,16	-0,07	0,01	0,03	0,00
2,2)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	-0,99
2,3)	0,26	0,45	-0,08	-0,08	-0,12	0,29	-0,79
2,4)	0,43	0,51	-0,18	-0,29	0,11	0,63	-0,18
3,1)	0,16	-0,34	0,21	0,17	0,63	0,07	-0,62
3,3)	0,19	0,35	-0,08	-0,05	-0,27	0,24	-0,84
4,6)	0,45	-0,44	-0,39	0,27	-0,15	-0,58	-0,12
4,3)	0,08	0,06	0,01	-0,31	0,08	-0,03	-0,94
4,4)	0,12	-0,27	-0,04	0,24	-0,43	-0,81	-0,13
5,1)	-0,17	0,29	0,04	-0,20	0,45	0,79	0,12
6,1)	0,65	0,11	0,21	0,17	-0,26	-0,23	-0,61
6,2)	0,08	-0,20	-0,01	0,09	-0,55	-0,80	-0,11
7,3)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	-0,99
7,2)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	-0,99
6,3)	0,27	-0,95	-0,18	0,06	0,00	-0,01	0,09
5,8)	-0,11	-0,09	0,00	0,14	-0,52	-0,82	-0,11
5,9)	0,45	-0,47	-0,21	-0,20	0,30	0,62	0,11
5,7)	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01	0,14	-0,99
5,6)	0,01	0,16	0,01	-0,07	0,56	0,81	0,11
4,9)	0,33	-0,78	-0,15	-0,10	0,23	0,44	0,07
4,1)	0,45	-0,31	-0,03	0,11	-0,45	-0,70	-0,09
8,1)	0,02	0,11	0,01	-0,21	0,47	0,84	0,13
8,2)	0,80	-0,53	-0,20	-0,20	0,04	0,07	0,00
4,7)	0,69	-0,35	0,18	-0,08	-0,02	-0,03	-0,05
4,2)	0,54	-0,59	-0,31	0,16	-0,19	-0,46	-0,08

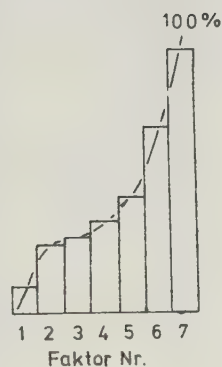


Tabelle 18.

Faktorenloadings-Matrix aus den Datensätzen von 38 ausgewählten Hg-Vorkommen der Südtoskana. Rechts die Darstellung der Informationsbeiträge der einzelnen Faktoren, anhand einer Summenkurve.

¹⁾ Die Nummern der Variablen in dieser Spalte stimmen mit den entsprechenden Nummern des Kapitels 3. überein.

Variable

Nr.	1)	1,2)1,4)2,2)2,3)4,6)4,3)4,4)5,1)5,4)6,1)6,2)7,3)7,2)5,9)5,7)5,6)4,9)7,1)8,2)4,7)4,2)4,1)
1,2)	100	
1,4)	-9	100
2,2)	-11	-35 100
2,3)	-17	13 -68 100
4,6)	29	11 38 -22 100
4,3)	-6	16 20 -14 23 100
4,4)	-12	15 22 -13 23 99 100
5,1)	-33	16 17 0 51 7 12 100
5,4)	23	26 28 -44 12 23 22 -22 100
6,1)	-9	-19 4 11 -1 21 24 5 -3 100
6,2)	-79	12 13 21 -3 8 15 41 -29 25 100
7,3)	-2	-4 37 -25 -1 39 42 -1 15 38 27 100
7,2)	-18	19 45 -36 -2 21 24 0 23 74 37 85 100
5,9)	0	4 -1 0 16 62 62 -14 -14 5 22 20 10 100
5,7)	0	4 14 0 5 40 40 6 28 63 -7 39 14 -30 100
5,6)	-18	22 -31 49 23 30 31 15 20 -2 20 -29 -33 32 -7 100
4,9)	0	55 0 0 44 66 65 29 9 -25 21 28 30 46 10 32 100
7,1)	-55	-8 -21 61 -35 11 15 -8 6 28 43 1 -10 -1 25 57 -11 100
8,2)	15	-19 19 0 28 2 0 -12 17 -4 -26 9 -10 -25 47 4 2 21 100
4,7)	-27	-31 69 -32 59 21 26 67 -2 32 42 35 28 5 19 1 11 0 15 100
4,2)	40	10 21 -31 32 8 5 -5 41 19 -36 14 9 -35 51 -32 -3 -23 28 4 100
4,1)	3	-1 -39 30 12 7 5 -10 -1 15 -18 -45 -52 22 -6 53 -10 25 9 -6 -17 100

Tabelle 19.

Tabelle 19.

Matrix der Korrelationskoeffizienten aus den Datensätzen von 20 ausgewählten Sb-Vorkommen der Südtoskana.

Aus Platzgründen wurden die Korrelationskoeffizienten alle mit dem Faktor 100 multipliziert.

1) Die Nummern der Variablen in Spalten und Zeilen stimmen mit der Liste der Variablen im Kapitel 3. überein.

Variable Nr. ¹⁾	Faktoren						
	1	2	3	4	5	6	7
1,2)	0,72	-0,01	0,00	0,52	0,44	0,07	0,14
1,4)	-0,37	-0,01	-0,01	0,67	0,58	-0,02	0,27
2,2)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,81	-0,58
2,3)	0,04	0,00	0,00	0,73	0,64	0,04	0,25
4,6)	0,74	0,10	0,13	0,53	0,20	-0,38	0,05
4,3)	0,00	0,00	0,00	0,01	0,27	0,76	-0,59
4,4)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,81	-0,58
5,1)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,82	-0,58
5,4)	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,04	-0,80	0,60
6,1)	0,18	0,00	0,00	-0,73	-0,63	-0,07	-0,22
6,2)	0,52	-0,02	0,00	0,62	0,54	0,00	0,23
7,3)	0,03	0,00	0,00	0,74	0,63	0,09	0,20
7,2)	0,07	0,00	0,00	0,74	0,63	0,10	0,19
5,9)	0,00	0,00	0,04	-0,14	0,46	-0,54	-0,69
5,7)	0,03	-0,09	-0,06	-0,19	0,68	-0,21	-0,67
5,6)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,81	-0,59
4,9)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,82	-0,58
7,1)	0,02	-0,08	-0,03	0,27	0,16	0,85	-0,42
8,2)	0,01	-0,07	0,01	-0,12	0,70	0,24	-0,66
4,7)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,81	-0,59
4,2)	0,60	-0,26	-0,18	0,16	0,54	-0,34	0,37
4,1)	0,08	-0,05	0,02	0,66	0,63	-0,12	0,38

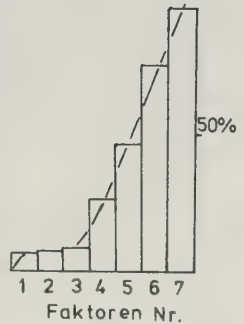


Tabelle 20.

Faktorenloadungs-Matrix aus den Datensätzen von 20 ausgewählten Sb-Vorkommen der Südtoskana. Rechts die Darstellung der Informationsbeiträge der einzelnen Faktoren, anhand einer Summenkurve.

1) Die Nummern der Variablen in dieser Spalte stimmen mit den entsprechenden Nummern des Kapitels 3. überein.

Tabelle 21.

Variable

Nr. 1)	1,2)1,4)2,2)2,3)2,4)3,1)3,3)4,6)4,3)4,4)5,1)5,4)6,1)6,2)7,3)7,2)6,3)5,8)5,9)5,7)5,6)4,9)7,1)8,1)8,2)4,7)4,2)4,1)
1,2)	100
1,4)	-20 100
2,2)	2 -15 100
2,3)	6 10 -53 100
2,4)	-33 17 -32 42 100
3,1)	-13 -7 63 -42 -19 100
3,3)	19 3 -39 70 29 -69 100
4,6)	10 -2 29 -16 -17 11 4 100
4,3)	17 -10 -23 14 -24 -45 34 23 100
4,4)	36 -25 -5 11 -24 -16 21 7 44 100
5,1)	29 -37 -17 12 -23 -17 7 -14 1 7 100
5,4)	-16 6 9 21 25 24 -2 4 -23 -31 9 100
6,1)	-24 -4 -12 18 52 8 4 -11 7 -4 -21 18 100
6,2)	-39 -13 -3 13 43 18 -11 0 -2 -10 -16 16 68 100
7,3)	-42 28 16 -3 23 20 0 9 -7 -24 -53 5 8 -7 100
7,2)	32 3 -11 -7 -54 -10 -7 -13 16 22 29 -22 -43 -35 -41 100
6,3)	13 -2 7 -26 -33 -2 -15 33 24 -1 9 -16 -38 -17 -12 34 100
5,8)	-7 2 -30 12 34 -23 10 -19 28 10 -6 0 42 33 -4 -16 -9 100
5,9)	-4 4 -3 -18 -5 2 5 17 18 29 -11 -17 9 3 -6 -1 9 10 100
5,7)	1 -17 4 -17 -32 -1 -15 6 -3 16 -2 -44 -27 -24 -2 12 13 -43 -6 100
5,6)	33 -13 19 -24 -34 1 -14 -15 0 7 33 3 -20 -30 -40 36 -9 -4 10 6 100
4,9)	13 12 19 -2 -12 9 -7 5 12 32 -24 -12 15 12 -4 -8 -19 4 25 4 6 100
7,1)	-61 23 -3 8 43 24 -10 -7 -31 -29 -40 26 44 32 42 -51 -46 2 11 -1 -38 14 100
8,1)	11 -16 5 -27 -30 1 -34 -10 4 -2 31 -6 -45 -18 -26 37 44 -5 -4 17 28 -22 -48 100
8,2)	11 3 -11 9 4 -18 3 -18 -6 1 16 -8 -25 -16 -14 17 18 -2 11 -1 25 16 -4 -19 46 100
4,7)	-55 15 28 -19 38 46 -28 21 -26 -33 -49 36 43 40 47 -67 -31 3 10 -17 -36 -7 78 -36 -35 100
4,2)	-7 -7 3 0 -5 9 -5 15 18 -8 -25 4 12 31 4 8 27 9 -8 -3 -18 -9 -6 -6 -19 10 100
4,1)	-13 18 -21 15 27 -23 11 -12 11 -1 -10 13 28 21 -7 -4 -14 47 10 -10 -11 16 12 -5 0 1 28 100

Tabelle 21.

Matrix der Korrelationskoeffizienten aus den Datensätzen aller Hg- und Sb-Vorkommen der Südtoskana.

Aus Platzgründen wurden die Korrelationskoeffizienten alle mit dem Faktor 100 multipliziert.

1) Die Nummern der Variablen in Spalten und Zeilen stimmen mit der Liste der Variablen im Kapitel 3. überein.

Variable Nr. ¹⁾	Faktoren						
	1	2	3	4	5	6	7
1,2)	-0,99	0,01	-0,02	-0,14	0,00	-0,03	-0,01
1,4)	-0,99	-0,01	-0,01	-0,06	0,00	-0,01	-0,01
2,2)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,42	-0,91
2,3)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,41	0,91
2,4)	0,96	0,05	-0,10	-0,23	0,00	-0,07	-0,04
3,1)	-0,87	0,22	-0,09	-0,42	0,03	-0,14	-0,05
3,3)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,41	0,91
4,6)	0,96	-0,08	-0,02	-0,27	0,01	-0,08	-0,04
4,3)	0,83	0,43	-0,07	0,28	0,05	0,13	0,13
4,4)	-0,91	0,30	-0,05	-0,28	0,02	-0,08	-0,04
5,1)	-0,99	0,00	-0,01	-0,11	0,00	-0,02	-0,01
5,4)	-0,99	0,01	-0,02	-0,13	0,00	-0,03	-0,01
6,1)	-0,24	0,56	-0,73	-0,28	-0,03	-0,05	-0,11
6,2)	-0,99	0,05	-0,02	-0,13	0,00	-0,03	-0,02
7,3)	-0,99	0,01	-0,02	-0,12	0,00	-0,03	-0,01
7,2)	-0,94	0,07	-0,02	-0,33	0,01	-0,10	-0,06
6,3)	0,99	0,09	-0,01	-0,03	0,00	0,00	0,00
5,8)	-0,94	0,29	-0,07	-0,16	0,01	-0,04	-0,01
5,9)	0,85	0,48	-0,06	-0,22	0,00	-0,05	-0,03
5,7)	0,97	-0,07	0,03	0,21	0,00	0,05	0,02
5,6)	0,99	0,00	0,02	0,11	0,00	0,02	0,01
4,9)	-0,70	-0,01	0,10	0,69	0,01	0,14	0,06
7,1)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	-0,91
8,1)	0,01	0,22	0,27	-0,27	-0,61	0,61	-0,26
8,2)	-0,99	0,00	-0,02	-0,12	-0,01	-0,02	-0,01
4,7)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	-0,91
4,2)	-0,92	0,37	-0,06	-0,11	0,01	-0,02	-0,01
4,1)	-0,85	0,49	-0,11	-0,16	0,02	-0,03	0,00

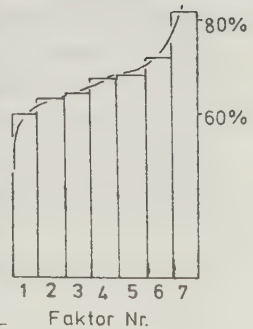


Tabelle 22.

Faktorenladungsmatrix aus den Datensätzen aller Hg- und Sb-Vorkommen der Südtoskana. Rechts die Darstellung der Informationsbeiträge der einzelnen Faktoren, anhand einer Summenkurve.

¹⁾ Die Nummern der Variablen in dieser Spalte stimmen mit den entsprechenden Nummern des Kapitels 3. überein.

Nur bei Datenmaterial, das den oben genannten Ansprüchen gerecht wird, kann man erwarten, daß die den Beitrag der einzelnen Variablen repräsentierenden "Faktorladungen" die zu entschlüsselnden Zusammenhänge erkennen lassen.

Verstöße gegen diese Anforderungen können z.B. zu folgender Fehlleistung führen: Die mindere Qualität des Datenmaterials geht mit ihrer sachfremden Eigengesetzlichkeit in die Rechnung ein und prägt sich den nur noch scheinbar sinnvollen Ergebnissen auf, welche nun nicht mehr die gewünschten sachlichen Zusammenhänge erkennen lassen.

Die ermittelten Faktorenwerte können als Punkte in ein Koordinatensystem eingetragen werden. Die Koordinaten-Achsen repräsentieren hierbei die Faktoren. Die Projektion der einzelnen Punkte auf die Koordinaten-Achsen ist identisch mit den Faktorenwerten der einzelnen Variablen.

Besteht nun ein ursächlicher Zusammenhang zwischen verschiedenen Variablen, so bilden sich entsprechende Punkthäufungen der Faktorenwerte heraus. Dabei kann der Fall auftreten, daß die Projektionen einzelner Variablen auf zwei oder mehr Achsen annähernd gleich große Faktorenwerte ergeben, eine quantitative Abwägung der ursächlichen Zusammenhänge mit anderen Variablen des gleichen Faktors also nicht eindeutig getroffen werden kann. Um eine spezifische Hervorhebung der wesentlichen Variablen zu erreichen, wird das Koordinatensystem so gedreht, daß eine der Achsen durch die größte Punkthäufung hindurchgeht. Dadurch ändert sich die durch die Varianz repräsentierte Information nicht, die Informationsanteile der einzelnen Variablen werden jedoch durch die damit erzielte Differenzierung der Faktorwerte besser hervorgehoben, als es beim ursprünglichen Ergebnis der Fall war.

Ein solches Verfahren ist die hier verwendete Varimax-Rotation, bei der man sich eines rechtwinkligen Achsenkreuzes bedient (siehe Fig. 12.). Zugleich ermöglicht ein der Varimax-Rotation unterworfenen Ergebnis eine leichte und besonders zweifelsfreie Interpretation.

A.3.2. Ergänzungen zur Diskriminanzanalyse und ihrer Anwendung

Mathematisch beschreibt man die Lagerstätten als Ereignispunkte in einem Merkmalsraum mit so vielen Dimensionen, als aussagekräftige Merkmalsvari-

ablen vorhanden sind. So kommen im vorliegenden Fall viele Koordinatenachsen zustande, von denen jede den Dynamikbereich einer Variablen darstellt. Die erläuternden Skizzen der Fig. 8. müssen sich natürlich auf drei oder weniger solcher Achsen beschränken.

Die Kennwerte (hier: geologische Randbedingungen) eines jeden Ereignisses (hier: gebildete Lagerstätte) ergeben einen Ereignis-Punkt im Merkmalsraum. Die Gesamtheit der Punkte bildet die Ereigniswolke der entsprechenden Klasse. Die arithmetischen Mittelwerte, die man für die Werte einer jeden Variablen errechnet, liefern die Koordinaten für das Zentrum der Wolke, zugleich auch die Beschreibung der Bedingungen für die Bildung des "idealen" Vertreters für den untersuchten Lagerstättentyp. Die Merkmalswerte dieses idealen Musterelementes geben zugleich an, wie eine Lagerstätte auszusehen hat, die mit der höchstmöglichen Wahrscheinlichkeit zu der Gesamt-Population aus Lagerstätten dieses Types paßt.

Stellt das Zentrum der Ereigniswolke die Idealbedingungen dar, so repräsentieren die Ausdehnung und die Dichteverteilung der Wolke das statistisch vom Idealfall abweichende Verhalten der wirklichen Musterelemente.

Hierzu tragen einerseits Meß- und Beobachtungsfehler bei, andererseits aber auch natürliche Schwankungen innerhalb des Rahmens, den die Naturgesetze, z.B. die für die Erzbildung gültigen physikochemischen Gesetzmäßigkeiten, für dieses Ereignis abstecken.

Alle solche Abweichungen vom Idealfall gehen in die Kovarianzmatrix ein. Sie enthält nämlich einerseits den Grad der gegenseitigen Abhängigkeit der einzelnen Variablen voneinander, andererseits aber auch die Absolutbeträge der natürlichen Schwankungen um den Mittelwert.

Da sowohl die Korrelationen zwischen den einzelnen Variablen als auch die einzelnen Größen verschieden stark ausgeprägt sind, erzeugt die Kovarianzmatrix im Merkmalsraum ein Ellipsoid. Die Ereigniswolke selbst hat natürlich keine glatte Außenfläche, aber die Ellipsoidform zeigt sich deutlich bei den konzentrischen Flächen gleicher Ereignisdichten, mit denen sich die Anzahl der Ereignisse pro Volumenelement des Merkmalraumes, also die Dichte, darstellen läßt, welche vom Zentrum zum Rande der Wolke hin (stetig) abnimmt.

Wie bereits gezeigt wurde, stellen die Zentrumskoordinaten diejenigen

Merkmale dar, die für eine Datenstichprobe des entsprechenden Lagerstättentypes mit größter Wahrscheinlichkeit auftreten. Der Zusammenhang zwischen der Dichtefunktion und der Wahrscheinlichkeit ist damit hergestellt; ein Maß gefunden zur Beurteilung der Erfolgsaussichten, in einem neuen Teil des Arbeitsgebietes eine zusätzliche Lagerstätte zu finden.

Die Fig. 8. zeigt die Schalen gleicher Dichte sowie ein Beispiel für die Dichtefunktion, die die Entwicklung der Ereignisdichte entlang von Profilen durch die Ereigniswolke veranschaulicht. Die Dichtefunktionen können eine GAUSS'sche Normalverteilung oder eine Verteilung nach einem anderen Gesetz zur Grundlage haben.

Jeder beliebige Geländeausschnitt des Arbeitsgebietes kann - nach denselben Merkmalsgrößen wie die Lagerstätte beschrieben - der Ereigniswolke zugeordnet werden. Seine Merkmale lassen ihn im Merkmalsraum als einen Punkt erscheinen, für dessen Ort sich auch die zugehörige Ereignisdichte berechnen läßt.

Man beachte dabei, daß nicht allein der absolute Abstand des zu prüfenden Punktes zum Zentrum der Wolke Bedeutung hat, sondern daß auch der Winkel zwischen der Verbindungslinie Zentrum-Probandenpunkt und der Längsachse des Ellipsoides zum Tragen kommen muß. Das ist für die Tatsache, daß die Toleranzbreiten für das Eintreten des untersuchten Ereignistyps hinsichtlich der einzelnen Variablen sehr verschieden sein können.

Die höchste Ereignisdichte im Zentrum der Wolke bildet den Referenzwert zur Durchführung der Normierung.

Mit deren Hilfe können die für die probabilistische Aussage gewonnenen Dichtewerte der neuen Probanden in eine prozentuale Wahrscheinlichkeitsaussage über die Übereinstimmung mit der Population von Musterelementen verwandelt werden.

Aufgrund dieser Maßnahme wird erreicht, daß Daten verschiedener Herkunft und mit unterschiedlicher Zielsetzung vergleichbar werden. Der Dichtewert der "Ideallagerstätte" ist in seinem Absolutbetrag für verschiedene Lagerstätten-Typen unterschiedlich, so daß ein Vergleich der Absolutbeträge keine verlässlichen Hinweise darauf geben kann, ob z.B. an ein und demselben Ort unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten von Vertretern beider Typen sich ergeben.

A.4. Ergänzungen zur Lagerstättenentstehung

A.4.1. Rezente aktive Thermalquellen mit Hg- / Sb- Mineralabsätzen in den USA und auf Neuseeland

Auch außerhalb der Südtoskana treten an vielen Orten mit :

- jungem Vulkanismus
- geothermischen Anomalien
- heißen Quellen des Sulfat- oder Sulfat-/Hydrogenkarbonat - Typs mit H_2S -Gehalten und über dem Neutralpunkt liegendem pH-Wert

rezente Sb- und/oder Hg- - SiO_2 -Mineralisationen auf. Sie lassen sich mit den theoretisch und experimentell begründeten Modellvorstellungen für Transport und Absatz der gelösten Fracht verhältnismäßig widerspruchsfrei erklären.

Die im Arbeitsgebiet zu beobachtenden Erscheinungen stellen also keine Sonderfälle dar, sondern sind als vielseitig aufgeschlossene Anschauungsobjekte zu bezeichnen, die Schlußfolgerungen von größerer Reichweite gestatten. Die folgenden Absätze enthalten Zusammenfassungen der vielfältigen Studien an aktiven Thermalquellen-Bezirken in den USA und auf Neuseeland. Hauptsächliche Informationsquellen sind die Arbeiten von WHITE (BRANNOCK, FIX, GIANELLA & WHITE 1948; WHITE 1955 und 1967) und TUNELL (TUNELL 1964 und DICKSON & TUNELL 1968).

Steamboat Springs / Nevada (WHITE 1967) :

Heiße Quellen treten aus Spalten aus einem Gesteinskörper aus, der sich aus Metamorphiten, Granodiorit, jungen Laven und Alluvionen aufbaut. An den Austrittsstellen der Wässer setzen sich Metastibnit und Zinnober ab, dazu Spuren von Au und Ag. HgS findet man nur in den obersten 17 m, Metastibnit dagegen bis in über 50 m Tiefe. Die Anreicherungen erreichen beachtliche Werte : 100 - 1000 ppm Sb in den Kieselsäurekrusten auf den Wänden der Klüfte und bis zu 4 % Sb in Ablagerungen aus Opalschlamm. Die Quellen schütten insgesamt 70 l/sec aufgeheizter Grundwässer (nachweislich überwiegend vadoser Herkunft) mit hohen Kohlensäuregehalten, die bei der Oxidation von Sulfiden als Puffer wirken können (WHITE). Die dem Siedepunkt nahen Temperaturen lassen das Wasser z.t. schon unterirdisch verdampfen, was zur Fällung von Hg zu führen scheint. Die Entwicklung des pH-Wertes wird vom Temperaturabfall und vom Kohlensäuregehalt kontrolliert : beim Austreten der Wässer fällt der pH-Wert merklich.

Sulphur Banks / Kalifornien (WHITE 1967) :

Aus einer Abfolge von Schiefern, Grauwacken und Andesit-Laven austretende Quellen setzen Antimonit, Aragonit und Opal ab, das letztgenannte Mineral teils als Neubildung, teils als Umwandlungsprodukt der Zersetzung von Silikaten im Nebengestein. Die zum Teil schon unterirdisch verdampfenden Thermalwässer enthalten Chlorid-, Sulfat-, Borat- und Ammonium - Ionen und führen außerdem Spuren von Hg (0,02 ppm) und Sb. Die Schüttung beträgt 3 l/sec an der Oberfläche. Im Niveau des Grundwasserspiegels fand man Mineralisationen mit Zinnober, Metazinnabarit, Antimonit, Pyrit und Markasit.

Amedee Springs / Idaho (TUNELL 1964) :

Frische Absätze von Zinnober, Metazinnabarit, elementarem Hg und SiO_2 treten an den Austrittsstellen von Thermalwässern auf. Der pH-Wert liegt bei 8,5 , die Temperatur am Siedepunkt. Die Zufuhrkanäle haben Säume von Mineralen, die aus der Wechselwirkung zwischen Nebengestein und Wässern eines basischen pH-Wertes stammen. Die Schwefelwasserstoff- und die Natriumsulfatgehalte lassen nach Ansicht von TUNELL einen Transport von Schwermetallen durch Sulfidkomplexe in der Tiefe möglich erscheinen. Im Wasser sind nachgewiesen worden : 0,02 ppm As, 96 ppm SiO_2 .

Boiling Springs / Idaho (TUNELL 1964; WHITE 1967) :

Die Thermalquellen haben u.a. folgende Merkmale :

Siedetemperatur; pH = 9,2; 81 ppm SiO_2 ; $\leq 0,1$ ppm As; 0,1 ppm Sb; Hg (Nachweisgrenze unter 1/10 ppm) weder im Wasser noch in Sedimenten nachweisbar.

Taupoo / Neuseeland (WEISSBERG 1969) :

Der von jungen Vulkaniten erfüllte Bruchgraben von Taupoo weist eine Reihe von geothermalen Erscheinungen auf, deren lagerstättenkundlich bedeutsame Aspekte WEISSBERG erörtert hat : Dort erbohrte Thermalwässer haben pH-Werte von 8 - 11, im nahen Caldera-See austretende Quellwässer dagegen von 7 - 8. Im Kontakt mit der Atmosphäre entwickeln sich daraus ganz saure (pH=3,8) Chlorid - Sulfat - Wässer. Sie setzen Kiesel-sinter mit Metallgehalten von der Größenordnung wirtschaftlich nutzbarer Erze ab : As, Sb (als Antimonit), Hg, Au, Ag, Tl und W. Die hydrogeochemischen Thermometer (SiO_2 -Gehalt und Na/K-Verhältnis in den Wässern) zeigen eine Herkunft aus Gebieten mit Temperaturen

um 230 °C an, während das Schwefelisotopen-Verhältnis auf eine juvenile Abstammung hindeutet. Das Wasser aus der Bohrung Broadland 2 hat z.B. die folgenden Merkmale : T = 250 °C; pH = 6,2; Na, Cl und HCO₃ sind mengenmäßig die wichtigsten gelösten Substanzen. Dazu kommen :

ΣS = 120 ppm; 6 ppm As; 2,4 ppm Sb.

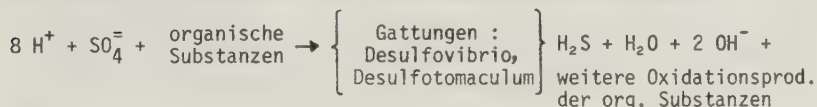
Bemerkenswert sind auch - gerade im Hinblick auf einen Vergleich mit der Südtoskana und der dort festzustellenden Lagerstätten-Zonierung - die von WEISSBERG erwähnten mesothermalen Vererzungen mit Bleiglanz, Zinkblende, Pyrit, Kupferkies und Spuren von Ag und Te, welche in 2 - 3 km Entfernung von den Thermalquellen erbohrt worden sind. Diese Mineralisationen sind nach den Angaben von WEISSBERG nachweislich sehr jung und zeigen durch die Art ihrer Ausbildung einen Gleichgewichtszustand mit den lokal angetroffenen Thermalwässern an.

A.4.2. Mikrobiologische Prozesse beim Transport und der Ablagerung von Hg und Sb aus hydrothermalen Lösungen

Den von DESSAU et al. 1972 gemachten Angaben zufolge sprechen die Schwefelisotopen-Verhältnisse der Erzminerale im Tafone-Distrikt nicht für einen rein magmatischen Ursprung des Sulfidschwefels.

Die Frage ist also, ob nicht vielleicht die H₂S-Gehalte vieler Wässer aus der mikrobiologischen Reduktion der Trias-Sulfate stammen können. Für diese Frage haben sich Prof. Dr. S. SCHWARZ (Ges. f. Molekularbiologie, Stöckheim) und Prof. Dr. R. NÄVEKE (Inst. f. Mikrobiologie der TU Braunschweig und Inst. f. Molekularbiol., Stöckh.) interessiert und zu einigen Untersuchungen bereitgefunden.

Die bakterielle Umwandlung von Sulfat-Anionen in Schwefelwasserstoff heißt Desulfurikation und läßt sich schematisch so wiedergeben :



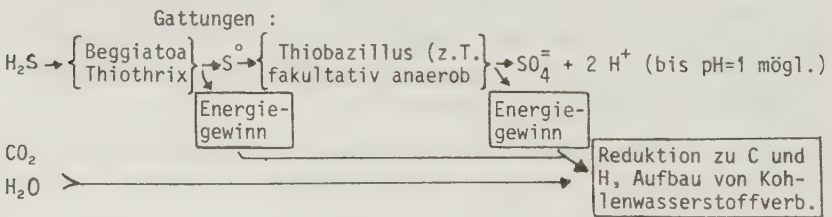
Auf diese Weise versorgen sich die anaeroben Bakterien mit Atmungssauerstoff und mit chemisch speicherbarer Energie. Das in den Mineralwässern nach der Passage von Sulfatgesteinen reichlich vorhandene Sulfat könnte solche Bakterien mit Sauerstoff beliefern. Die vielerorts beobachteten Beimengungen organischer Verbindungen im Calcare Cavernoso könnten dabei die notwendigen Nährstoffe sein. Angaben über die tatsächliche Zusammensetzung und damit über die Eignung dieser organischen Bestandteile

als Ernährungsgrundlage stehen allerdings noch aus.

Auf diese Weise erzeugte H_2S -Gehalte könnten Schwermetalle aus Komplexlösungen fällen, die bei einem plötzlich auftretenden Überangebot an H_2S aus dem stabilen Gleichgewicht geraten müßten. Diesen Fällungsmechanismus - Überangebot an H_2S - hat auch SCHECHTL 1976 aufgrund seiner Geländebeobachtungen und deren Anwendung bei physikalisch-chemischen Gleichgewichtsberechnungen als möglich angenommen. Bakterielle Prozesse haben natürlich eine Temperaturbegrenzung nahe 100°C . Nach der Ansicht von SCHWARZ (frdl. mündl. Mitt.) könnten sich gegen die normalerweise toxisch wirkenden Schwermetall-Konzentrationen resistente Stämme bilden, sodaß von dieser Seite her keine prinzipiellen Hindernisse für dieses Modell bestehen müßten. In Anbetracht der von DESSAU et al. 1972 aufgrund von Flüssigkeitseinschlüssen angegebenen Bildungstemperaturen von 125°C kann man also nicht die Bildung der ganzen Lagerstätte von Tafone auf die bakterielle Fällung zurückzuführen versuchen.

Nach brieflichen Mitteilungen durch SCHWARZ und NAVEKE konnten desulfurizierende Bakterien in den Wässern einiger H_2S -führender Quellen des Arbeitsgebietes nachgewiesen werden. Die Herkunft des H_2S in den oft noch wesentlich heißeren geothermischen Konvektionszellen bleibt aber noch weiterhin ungeklärt.

Ein umgekehrter Prozeß ist die Sulfurikation :



Die Oxidation von H_2S , $\text{S}_2^{=2}$, HS^- , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, S^0 und anderen Schwefelspezies in reduziertem Zustand ist träge, die Reduktion von $\text{SO}_4^{=2}$ ist extrem gehemmt. Beide Prozesse laufen aber unter Mitwirkung von Mikroorganismen sehr schnell und vollständig ab (RHEINHEIMER 1971). Schwefeloxidierende Organismen wurden bei Geländebegehungen mit den Herren Prof. Dr. SCHWARZ und Prof. Dr. NAVEKE in einer Reihe von Mineralwasseraustritten der Südtoskana (einschließlich derer am Grunde der Grube von Tafone) erkannt, bzw. bei auf diesen Verdacht hin entnommenen Proben mittels eines Kolonisationsverfahrens festgestellt. Die dort ebenfalls festgestellten niedrigen pH-Werte (z.T. nahe 1) zeigen die Möglichkeit einer drasti-

schen Änderung und damit einer Erzfüllung an oder nahe der Oberfläche aufgrund der Tätigkeit von Mikroorganismen.

A.4.3. Tabellen mit Informationen über Mineralwässer und Gasexhalationen

Gas	Oberflächennahe ¹⁾ Gasmanifestationen (meist natürl.Exhalationen)			Gemenge der inkondensablen Gase aus geothermischen Produktions- bohrungen ²⁾		
	% Vol max.	% Vol min.	% Vol Durchschnitt	% Vol max.	% Vol min.	% Vol Durchschnitt
CO ₂	99,12	13,45	85,38	98,0	88,7	93,39
CH ₄	2,16	0,0	0,31	4,60	0,30	1,97
N ₂	86,47	0,44	12,93	1,70	0,20	0,73
H ₂ S	2,25	0,0	0,26	2,80	0,20	1,68
H ₂	4,04	0,0	0,34	4,00	0,30	2,22
O ₂	11,57	0,0x	0,75	nicht angegeben, da vermutlich nicht in nennenswerten Mengen dort auftretend		

Tabelle 23.

Chem. Zusammensetzung von Gasgemengen aus oberflächennahen Austrittsstellen und aus Tiefbohrungen - Chemical composition of gas samples from surficial exhalations (left half of table) and from geothermal deep wells (right) - Composizione chimica di gas provenienti dalle manifestazioni naturali (metà sinistra della tabella) e dai pozzi geotermici profondi (destra).

Quellennachweis : ¹⁾ = berechnet aus 21 Analysen bei BALDI et al. (1973); ²⁾ = berechnet aus 20 Analysen von Gasen aus Produktionsbohrungen verschiedener toskanischer Geothermalfelder, unter Berücksichtigung unterschiedlicher produktiver Gesteinseinheiten ausgewählt, nach unveröffentlichten Arbeitsunterlagen des chemischen Zentrallabors der Ente Nazionale per l'Energia Elettrica, Castelnuovo in Val di Cècina (Leitung : Dr. G.C. FERRARA).

Bez. der Quelle:	(3)	(A)	(B)	(42)	(C)	(5)
Gemeinde	Castiglione d'Orcia	San Quirico d'Orcia	Castelnuovo Berardenga	Asciano	Grosseto	Orbetello
Lokalität	San Filippo Bagni	Bagno Vignoni	Santa Maria a Dofana	Poggio Pinci	Bagni di Roselle	Talamonaccio Primo
Quelle	Acqua dei Bagni		Acqua Borra	Acqua Passante		Bagno d'Osa
Temp. (°C)	49	53	34	24	38,7	32,5
pH-Wert	7,1	7,3	6,9	n.d.	7,1	6,7
in gr/l :						
Rückstand	3,34	3,36	12,66	1,77	2,92	16,88
Na ⁺	0,02	0,07	3,91	0,08	0,04	4,15
K ⁺	0,01	0,02	0,51	0,004	n.d.	n.d.
Ca ⁺⁺	0,60	0,65	0,53	0,46	0,60	1,05
Mg ⁺⁺	0,19	0,22	0,12	0,06	0,11	0,44
Cl ⁻	0,01	0,07	4,96	0,06	0,04	7,35
HCO ₃ ⁻	1,40	1,09	3,50	1,34	0,25	0,48
SO ₄ ⁻	1,35	1,81	1,06	0,36	0,71	2,45
H ₃ BO ₃	Spuren	Spuren	0,30	n.d.	0	0,04
NH ₄ ⁺	0	Spuren	vorh.	n.d.	0	vorh.
Fe _{ges.}	0	0	n.d.	0,007	Spuren	Spuren
S ²⁻	0,07	0	0,001	n.d.	0	0,02
oben	Travertin	Ob.Trias	Neoautochthonsedim.	Neoaut. sedim.	Travertin	Ob.Trias
geol. Schichten	Jurakalke	Verrucano	Ob. Trias	Jura-Kalke	Jurakalke	
tiefer	Ob.Trias			Ob. Trias	Ob.Trias	
(3), (A), (B), (42), (C), (5) : s. Fig. 11. !						
Informationsquelle : AUTORI VARI 1971 Ob. Trias = Calcare Cavernoso						

Tabelle 24.

Chemische Zusammensetzung von Thermalwässern aus der Südtoskana (s.a. Abschnitt 1.5.2.2.)

Chemical composition of hot springs from Southern Tuscany - Analisi chimiche di acque termali della Toscana Meridionale .

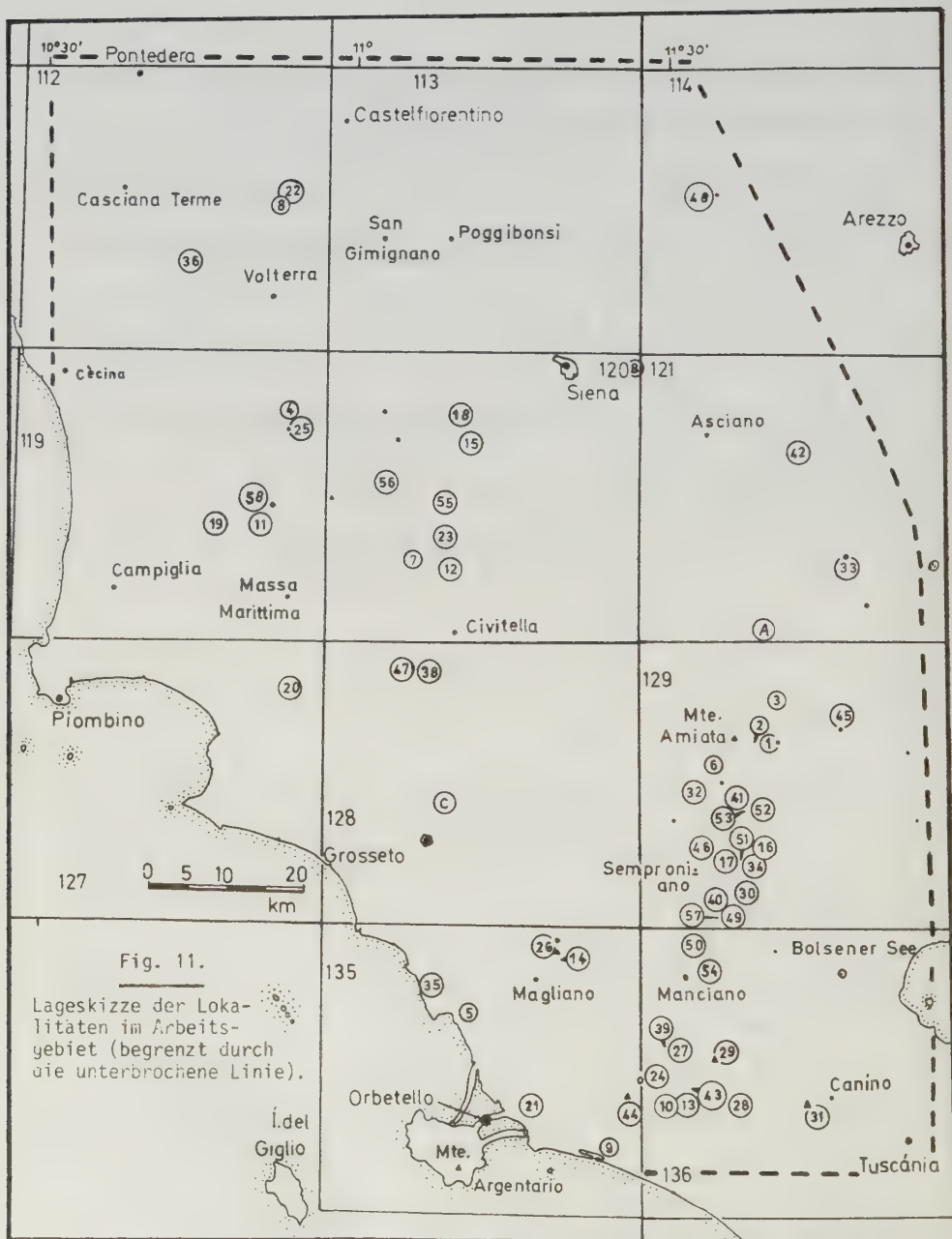
A.5. Alphabetisches Lokationsverzeichnis für das Arbeitsgebiet

(erste Nummer : Identifikation auf der folgenden Karte hierdurch möglich,
zweite Nummer : Blatt der CARTA GEOLOGICA D'ITALIA 1 : 100 000)

- (1) Abbadia San Salvatore, Miniera di : abbauwürdige Hg-Lagerstätte 1,3
km W. der Ortsmitte v. Abbadia San Salvatore, 129
- (2) Acquapassante : Gasexhalation 2 km W, 1,4 km N d. Ortsm. v. Abbadia
San Salvatore, 129
- (3) Bagni San Filippo : Thermalquellen, Gasexhalationen, Travertinterras-
sen, abbauwürdige Hg-Lagerstätte, 129
- (4) Bagni San Michele : Thermalquelle, 2,0 km N d. Ortsm. v. Larderello, 119
- (5) Bagno d'Osa : Thermalquelle 3,6 km E vom Kap Talamone 135
- (6) Bagnore, Le : geothermisches Kraftwerk, Thermalquelle und abbauwürdige
Hg-Lagerstätte, 129
- (7) Belagiao : Explorationsbohrung auf Kohle ca. 3 km N, 5 km W d. Orts-
mitte von Casal di Pari, 120
- (8) California : Explorationsbohrung auf Kohle, fördert artesisches Ther-
malwasser, 11,0 km N, 1,4 km E d. Ortsm. v. Volterra, 112
- (9) Capalbio Scalo : altquartäre Litoral- und Dünensedimente 13 km E, 4km
S d. Ortsm. v. Orbetello, 136
- (10) Căpita : Explorationsbergbau auf Hg- und Sb-Erze 14,4 km S, 2,4 km W
d. Ortsmitte v. Manciano, 136
- (11) Cărboli A : Explorationsbohrung auf geothermische Energie 2,4 km S,
2,4, km W d. Ortsmitte v. Monterotondo Marittimo, 119
- (12) Casal di Pari (auch genannt : Greppoli) : Stillgelegter Sb-Bergbau
1,6 km S, 0,8 km W d. Ortsmitte v. Casal di Pari, 120
- (13) Casetta di Căpita : Explorationsbohrungen auf Sb 14,7 km S, 1,4 km W
der Ortsmitte von Manciano, 136
- (14) Cerreto Piano : Stillgelegte Hg-Gruben 7,4 km S, 1,3 km W der Orts-
mitte von Scansano, 135
- (15) Cetine (Le Cetine di Cotorniano) : stillgelegte Sb-Grube und -Tage-
bau 1,8 km S, 4,4 km S der Ortsmitte von Rosiă, 120
- (16) Cornacchino : stillgelegte Hg-Gruben 1,0 km S, 2,5 km W der Ortsmitte
von Castell' Azzara, 129
- (17) Corte Vecchia : stillgelegte Hg-Grube 1,0 km N, 3,7 km E der Ortsmitte
von Semproniano, 129
- (18) Fattoria di Cotorniano : Gasexhalationen 1,8 km N, 7,2 km W der Orts-
mitte von Rosiă, 120
- (19) Frăssine : Sb-Mineralisation an der Oberfläche und Explorationsbohrun-
gen 1,8 km S, 6,5 km W der Ortsm. v. Monterotondo Marittimo,
119
- (20) Gavorrano : Massive Kieslagerstätte (im Abbau), Thermalquelle, 127
- (21) gli Scaloni : Kernbohrung 0,8 km N, 4,8 km E d. Ortsm. v. Orbetello, 135
- (22) Iano : Explorationsstollen auf Kohle u. Zinnober, 11,0 km N, 1,4 km E
der Ortsmitte von Volterra, 112

- (23) Iesa : Aufschlüsse d. Triassschichten von Verrucano - Calcare Cavernoso 16,8 km S, 2,0 km E der Ortsmitte von Rosia, 120
- (24) Lagaccioli : SiO_2 - Baryt - Antimonit - Mineralisation 13,4 km S, 5,0 km W d. Ortsmitte von Manciano, 136
- (25) Larderello : geothermische Kraftwerke, natürliche Thermalwasser- und Gasaustritte i. d. Umgebung d. gleichnamigen Ortschaft, 119
- (26) La Zolfiere : stillgelegte Hg-, Sb- und Schwefelgruben, Gasexhalationen 4,1 km S, 1,9 km E d. Ortsmitte von Scansano, 135
- (27) Macchia Casella : stillgelegte Sb-Grube 6,4 km S. d. Ortsmitte von Manciano, 136
- (28) Montaùto di Maremma : stillgelegte Sb-Grube, Gasexhalationen, Thermalquelle 13,5 km S, 7,4 km E d. Ortsmitte von Manciano, 136
- (29) Monte Bellino : Aufbruch des Autochthons mit permisch-triassischen Gesteinen 3,2 km S, 3,2 km E der Ortsm. v. Manciano, 136
- (30) Montebuono : stillgelegte Hg-Gruben 1,5 km N u. 1,0 km SE der Ortschaft Montebuono, 129
- (31) Monte Canino : Aufbruch des Autochthons mit jurassischen - kretazischen Gesteinen 3,4 km W der Ortsmitte von Canino, 136
- (32) Monte Labbro : stillgelegte Hg-Grube 1,7 km S, 4,0 km W der Ortsmitte von Santa Fiora, 129
- (33) Montepulciano Terme : Thermalquelle nahe der Stadt Montepulciano, 121
- (34) Monte Rotondo : Bergmassiv 4 km SW von Castell'Azzara, 129
- (35) Monti dell'Uccellina : Aufbruch des Autochthons mit permotriassischen - jurassischen Gesteinen 11 km N, 3,5 km W vom Kap Talamone, 135
- (36) Orciatico : subvulkanische Gesteine, 4,2 km N, 10,4 km W der Ortsmitte von Volterra, 112
- (37) Pereta : s. La Zolfiere
- (38) Pietratonda : Antimonit-Quarz-Mineralisation 2,8 km W der Ortsmitte von Pagànico, 128
- (39) Podere San Gerolamo : Sb-Mineralisation 6,2 km S, 0,8 km W der Ortsmitte von Manciano, 136
- (40) Poggio del Podere : Zinnober-, Antimonit- und Flußspatmineralisationen (Eintrag. " CaF_2 " auf d. geol. Karte 1 : 100 000, 5,6 km S, 2,3 km E d. Ortsmitte v. Semproniano, 129
- (41) Poggio Nibbio : Explorationsbohrungen auf geothermische Energie, 3 km S, 4 km E der Ortsmitte v. Santa Fiora, 129
- (42) Poggio Pinci : Thermalquellen 7 km N, 5 km W d. Ortsm. v. Pienza, 121
- (43) Poggio Vaccaro : Explorationsbohrungen auf Sb 14,2 km S der Ortsmitte von Manciano, 136
- (44) Pozza del Lino : Gipsgruben mit Sb-Mineralisationen 1,4 km S, 2,4 km E der Ortsmitte von Capalbio, 135
- (45) Radicofani : Vulkanschlot oberhalb d. gleichnamigen Ortschaft, 129
- (46) Ripa di Cellena : Felsen oberhalb der gleichnamigen Ortschaft, 129
- (47) Salamagna : Sb-Mineralisation 1,2 km W d. Ortsm. v. Pagànico, 128

- (48) San Giovanni Val d' Arno (auch : Cavriglia) : Braunkohlentagebau,
5 km W der Ortschaft Montevarchi, 114
- (49) San Martino sul Fiora : Schürfe, Stollen, Bohrungen auf Sb-Minerali-
sationen 1,5 km SW der gleichnamigen Ortschaft,
- (50) Saturnia : Thermalquellen, Travertinablagerung 8,0 km N der Orts- ¹²⁹
mitte von Manciano, 136
- (51) Selvena (auch : Miniera del Morone) : abbauwürdige Hg-Lagerstätte
1,5 km SW der gleichnamigen Ortschaft, 129
- (52) Siele : stillgelegte Hg-Gruben, 3,5 km NW der Ortschaft Castell'Azzara,
- (53) Solforate (auch : Le Solforate) : abbauwürdige Hg- Lagerstätte ¹²⁹
und Gasexhalationen 3 km S, 4 km E d. Ortsm. v. Santa Fiora,
- (54) Stellata : Sb-Mineralisation 2,0 km E der Ortsmitte von Manciano, ¹²⁹
136
- (55) Tocchi : Typlokalität der gleichnamigen Gesteinseinheit, 12,4 km S,
3,2 km E der Ortsmitte von Rosia, 120
- (56) Travale : Geothermalfeld 3,5 km N, 4,0 km W der Ortsm. v. Chiusdino, 120
- (57) Trincea Grande : einer der Schürfe b. San Martino sul Fiora, 129
- (58) Villa Madama : geothermische Produktionsbohrung 0,5 km N, 1,6 km W
der Ortsmitte von Monterotondo Marittimo, 119



Location map of the working area (defined by dashed line). Locations are listed above (LI - LIII). - Schizzo delle ubicazioni elencate sulle pagine LI - LIII.

Lebenslauf

Name : Nicolai Neumann
Geburt : 28. Januar 1950 in Göttingen
Eltern : Dr. phil. Johannes Neumann, Univ.-Prof. em.
und Ehefrau
Dr. phil. Gerda Neumann, geb. Rudolphi, Journalistin
Familienstand : verheiratet mit Ulrike Meyer-Neumann, geb. Meyer,
wissenschaftl. Angest.
Schulen : 1957 - 1960 Herrmann Nohl - Schule I, Göttingen
1960 - 1968 Max Planck - Gymnasium , Göttingen
(humanistischer Zweig)
15.6. 1968 : Reifeprüfung
Studium : 1968/1969 - 1972/1973 Studium der Fachrichtung Geologie/
Paläontologie an der Eberhard Karls -
Universität zu Tübingen
16.1. 1971 : Diplomvorprüfung
21.3. 1973 : Diplomhauptprüfung im Fach Geologie/Paläontol.
1974 - 1976 Promotionsstudium im Fach Geologie an der
Ludwig Maximilians - Universität zu München,
Institut für Allgemeine und Angewandte
Geologie, Abteilung f. Geochemie u.
Lagerstättenkunde
Berufstätigkeit : Wissenschaftlicher Angestellter am Bayrischen Geologischen
Landesamt :
15.5. - 31.12.1973 im Forschungsprogramm
"Hausmüll und Grundwasser"
1.6. - 31.7. 1976 im Projekt "Uran in Bayern"
seit 1.11.1976 : Explorationsgeologe bei der
ESSO ERZ GmbH, Nürnberg
Berufliche Fortbildung : "Clastic Facies School" der EXXON Production &
Research Co., Houston/USA

Wissenschaftliche Schriften :

- 1) NEUMANN, N. (1973) : Geologische Kartierung im Paläozoikum von La Pola de Gordón (Prov. León, NW-Spanien) und fossildiagenetische, petrographische sowie paläogeographische und fazielle Untersuchungen an der Alba Griotte-Formation (Visé).- Dipl.-Arbeit, Univ. Tübingen. (unveröffentlicht)
- 2) NEUMANN, N. & SCHUMANN, D. (1974) : Zur Fossilierhaltung, besonders der Goniatiten, in roten Knollenkalken vom "Ammonitico-Rosso"-Typ.- N.Jb.Geol.Paläont.Mh., Jg.1974,(5) : 294 - 314, Stuttgart.

